

1127-25 8

**FORTSCHRITTE**  
**DER**  
**MINERALOGIE**

Herausgegeben  
von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft  
unter der Redaktion von  
**Dr. W. Kleber**  
Professor an der Humboldt-Universität Berlin

**39. Band**  
(Jahrgang 1961)  
**Heft 1**

Mit Tafel 1—6 sowie 70 Abbildungen und 24 Tabellen im Text und auf 6 Beilagen



**STUTTGART 1961**  
**E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG**  
(NÄGELE u. OBERMILLER)

Fortschr. Miner.	39	1	I—IV, 1—185	Stuttgart, Juni 1961
------------------	----	---	-------------	----------------------

---

---

Die „Fortschritte der Mineralogie“ werden von der „Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (e. V.)“ herausgegeben, deren Zweck es ist, Mineralogie, Kristallographie, Kristallchemie, Kristallphysik, Petrographie, Lagerstättenkunde und Geochemie in Lehre und Forschung zu fördern und die persönlichen und wissenschaftlichen Beziehungen der Mitglieder zueinander zu pflegen. Innerhalb der DMG besteht eine besondere „Sektion für Kristallkunde“. Mitglieder der DMG können alle Personen werden, die sich mit Mineralogie, Lagerstättenkunde und Geochemie oder verwandten Gebieten beschäftigen. Jedes Mitglied kann sich für Zugehörigkeit zur Sektion für Kristallkunde entscheiden.

Der Mitgliedsbeitrag, für den jeweils ein Jahresband der „Fortschritte“ geliefert wird, ist für das Geschäftsjahr 1961 auf DM 20.— (für Studenten auf DM 10.—) festgesetzt worden. DMG-Mitglieder, die auch der Sektion für Kristallkunde angehören, zahlen einen zusätzlichen Beitrag von DM 3.— (Studenten DM 1.50). — Nur-Mitglieder der Sektion für Kristallkunde (Jahresbeitrag DM 3.—, für Studenten DM 1.50) erhalten die „Fortschritte“ nicht.

Konten der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft e. V., Sitz Bonn:

Postscheckkonto Nr. 4081 Stuttgart

Bankkonto Nr. 16 400 bei der Deutschen Bank, Filiale Stuttgart

Für Mitglieder in der DDR (DM der Deutschen Notenbank)

Konto Nr. 943 413 bei der Deutschen Notenbank, Jena.

---

---



# Inhaltsverzeichnis

von Band 39, Heft 1

	Seite
Bericht über die 38. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft vom 5. bis 12. September 1960 in Bonn . . . . .	1
V.-M.-GOLDSCHMIDT-Preis der DMG (Worte des Preisträgers) . . . . .	7

## Hauptvortrag

M. J. BUERGER: Polymorphism and phase transformations . . . . .	9
---	---

## Referate zu den Einzelvorträgen

### Gruppe: Mineralogie und Kristallographie

TH. G. SAHAMA: Mineralogie des Nephelin-Kalsilit-Systems . . . . .	25
S. MATTHES: Pyralitsynthesen unter relativ niedrigen Drucken . . . . .	26
H. BUDZINSKI: Zum Problem der wäßrigen Bildung von Dolomit . . . . .	27
A. NEUHAUS u. H. BECKMANN: Strukturstadium der Lösung und Kinetik des Kristallwachstums im System Kupferchlorid-Wasser . . . . .	33
H. SEIFERT u. B. BECK: Neue experimentelle Beiträge zur Kenntnis der metamikritischen Minerale der Euxenitgruppe . . . . .	36
H. U. BAMBAUER, G. O. BRUNNER u. F. LAVES: Optik, Ultrarotabsorption und Spurenelementgehalt von lamellar gebautem Bergkristall . . . . .	37
Y. HAVEN u. A. KATS: Über das ultrarote Absorptionsspektrum von Wasserstoffionen in Quarzkristallen . . . . .	38
J. LIETZ M. u. R. HÄNISCH: Neue Untersuchungen zur Einwirkung von Strahlung auf ursprünglich lamellar gefärbte Rauchquarze . . . . .	38
F. LIEBAU: Ein erweitertes System der Silikate . . . . .	38
W. KLEBER: Über die Bildung kohärenter und inkohärenter zweidimensionaler Keime (mit experimentellen Ergebnissen zur Epitaxie von Campher) . . . . .	40
H. V. PHILIPSBORN: Kristallbildung im Organismus . . . . .	44
H.-J. HÖHLING: Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Zahnschmelz und Dentin . . . . .	45
H. SEIFERT u. G. LABROT: Kristallogenetische Experimente zu einer Matrizen-theorie der Silikose . . . . .	46
W. LÜDKE: Nahrungsmittel und Arzneimittel vom Standpunkt der physiologischen Isomorphie . . . . .	47
F. W. LOCHER: Einbau von Aluminium und Magnesium in Tricalciumsilikat . . . . .	48
I. SACHER: Zusammensetzung und Reaktionen aluminothermischer Schlacken . . . . .	49
G. STRUNK-LICHTENBERG: Spinellwerkstoffe, hergestellt nach dem Reaktions-sinterverfahren . . . . .	49
W. RICHARTZ: Über kristallchemische Untersuchungen und magnetische Aufbereitung von Monazit . . . . .	53
J. ZEMANN: Die Kristallchemie des Kupfers . . . . .	59
O. W. FLÖRKE: Reaktionen von $TiO_2$ mit $Cr_2O_3$ . . . . .	69
K. RECKER: Über den Einbau von Uran in Calciumfluorid . . . . .	69
A. MAAS u. K. RECKER: Elektronenmikroskopische Untersuchungen an reinen und U-haltigen Alkalifluorid-Einkristallen nach Verdampfungsatzung. I. NaF und $NaF-Na_2U_2O_7$ . . . . .	72

K. KOHLER u. W. FRANKE: Der thermische Abbau von Ammoniumeisen(II)sulfat — 6 — Hydrat $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Mohr'sches Salz) . . . . .	75
F. E. BURESCH: Über die numerische Behandlung von Mehrstoffsyste men . . . . .	76
E. KORDES: Einfluß der Radien und der Kernladungen der Ionen auf die Dispersion der Lichtbrechung der Alkalihalogenide . . . . .	79
F. LIPPMANN: Über ein Barium-Calciumkarbonat aus Hot Spring County, Ar- kansas . . . . .	81
G. FRENZEL: Über ein neues, dem Högbomit verwandtes Nb-haltiges Fe-Ti-Mineral	82
H. MEIXNER: Das Vorkommen schöner Topas-Kristalle in den Hohen Tauern Salzburgs . . . . .	82
J. ZEMANN: Über den Botryogen vom Rammelsberg . . . . .	84
W. SCHNEIDER: Neubestimmung der Kristallstruktur von Leonit, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ $\times 4 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	84
H. G. BACHMANN: Die Kristallstruktur von Linarit . . . . .	86
E. A. JUMPETZ: Zur Struktur des Sklodowskit . . . . .	86
H. SAALFELD: Strukturbesonderheiten des Hauyngitters . . . . .	86
J. ZEMANN: Die Kristallstruktur von $\text{Li}_3\text{PO}_4$ und ihre Bedeutung für die Kristall- chemie des Lithiums . . . . .	87
H. URBAN: Zur Genese und Struktur von Metahalloysit . . . . .	87
S. RÖSCH: Kristallographische Forschungsmöglichkeiten mittels der optischen Reflexphotographie . . . . .	88
H. PILLER: Ein neues Mikroskop-Refraktometer . . . . .	91
W. HOFFMANN: Über die Bestimmung der Größe und Orientierung von Tensor- ellipsoiden einiger physikalischer Eigenschaften in monoklinen Kristallen . .	91

#### Gruppe: Petrologie, Lagerstättenkunde und Geochemie

W. AHRENS: Die tektonische Stellung des Laacher-See-Vulkanismus . . . . .	93
W. P. DE ROEVER: Mantelgesteine und Magmen tiefer Herkunft . . . . .	96
TH. ERNST: Die Herkunft basaltischer Magmen . . . . .	108
FR. ROST: Chlorit und Granat in ultrabasischen Gesteinen . . . . .	112
L. MARIĆ: Über die Alkalimetasomatose in den Grauwacken südlich von Qosseir am Roten Meer (Ägypten) . . . . .	126
H. G. HUCKENHOLZ: Versuch einer Klassifikation der Sandsteingruppe . . . . .	126
G. MÜLLER: Die Quarzföhrung der rezenten Sedimente im Golf von Neapel . . .	130
G. ROSENTHAL: Beitrag zur Bestimmung der Korngrößen von Tonen unter $1 \mu$ Äquivalentradius . . . . .	131
D. JUNG: Über Granat im Felsitporphyr von Schmelz/Saar . . . . .	131
R. VILLWOCK: Über eine Paragenese von Cattierit, Melnikowit-Pyrit und Baryt in der Tonlagerstätte Kärlich (Neuwieder Becken) . . . . .	132
A. SAN MIGUEL ARRIBAS: A new interpretation on the genesis of porphyry granite dikes . . . . .	132
H. G. SCHARBERT: Die „Julianehaab-Granite“ in Südgrönland . . . . .	133
F. SCHUMACHER: Stand und Aussichten der Uranprospektion in der Bundesrepublik	133
E. WM. HEINRICH: Types of Nb-Ta-Deposits in the Western Hemisphere . . . .	134
A. HELKE: Die Metallogenie der türkischen Chromerzlagerstätten, insbesondere der osttürkischen Chromitprovinz . . . . .	134
LJ. BARIĆ: Ferro-Johannsenit und Bustamit aus dem Blei-Zink-Vorkommen Saša in Mazedonien . . . . .	137
E. SEELIGER: Paragenetische Untersuchungen an C-Erzen (Weicherzen) von Conakry, Guinea . . . . .	139



	III
	Seite
G. REHWALD: Automatische Herstellung von Erzanschliffen. . . . .	141
K. H. WEDEPOHL: Geochemische und petrographische Untersuchungen an einigen jungen Eruptivgesteinen Nordwestdeutschlands . . . . .	142
H. HARDER: Einbau von Bor in detritische Tonminerale . . . . .	148
A. G. HERRMANN: Zur Geochemie des Strontiums in den salinaren Zechstein- ablagerungen des Südharzbezirkes . . . . .	150
G. MÜLLER: Der Strontium-Gehalt vorzeitlicher Ozeane . . . . .	151
Berichtigung zur Arbeit NOWACKI (Fortschr. Miner. 38, 1960, 96—107). . . .	152

### Anhang

International Mineralogical Association . . . . .	153
Einführung in die Exkursionen der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in das Siebengebirge und die Vulkaneifel während der 38. Jahrestagung vom 5. bis 12. September 1960 in Bonn. (Von JOSEF FRECHEN) . . . . .	161

## Namenverzeichnis der Autoren und Diskussionsredner

Ahrens . . . . .	93	Laves . . . . .	26, 33, 37, 38
Bachmann . . . . .	86	Liebau . . . . .	26, 38, 86
Bambauer . . . . .	37	Lietz . . . . .	38, 69
Barié . . . . .	137	Lindley . . . . .	37
Bautsch . . . . .	126	Lippmann . . . . .	33, 59, 81
Beck . . . . .	36, 69	Locher . . . . .	48
Beckmann . . . . .	33, 35	Lüdke . . . . .	47
Behre . . . . .	148	Maas . . . . .	72
Braitsch . . . . .	151, 152	Mackowsky . . . . .	130
Brunner . . . . .	37	Maric . . . . .	126
Budzinski . . . . .	27	Matthes . . . . .	26, 27, 126, 131
Buerger . . . . .	9	Mehnert . . . . .	107, 133
Buresch . . . . .	76	Meixner . . . . .	82, 112
Correns . . . . .	130, 149, 151, 152	Müller . . . . .	130, 151
Eigenfeld . . . . .	112	Neuhaus 33, 35, 36, 38, 46, 59, 68, 72, 107, 126, 149	
v. Engelhardt 36, 49, 59, 72, 130, 131, 148, 149, 151		Ney . . . . .	49
Ernst . . . . .	36, 72, 76, 108	Nitschmann . . . . .	36, 38, 72
Ficke . . . . .	131	Noll 33, 39, 47, 49, 53, 76, 87, 130, 132, 149	
Flörke . . . . .	33, 69	Nowacki . . . . .	152
Franke . . . . .	75	O'Daniel . . . . .	36, 47, 49, 68
Frechen . . . . .	161	Philipsborn . . . . .	44
Frenzel . . . . .	82	Piller . . . . .	91
v. Gehlen . . . . .	7	Ramdohr . . . . .	133, 134
Hänisch . . . . .	38	Recker . . . . .	69, 72
Harder . . . . .	148, 149, 152	Rehwald . . . . .	141
Haul . . . . .	33, 36, 69	Richartz . . . . .	53
Haven . . . . .	38	Rösch . . . . .	88
Heide . . . . .	148, 152	de Roever . . . . .	96, 112, 126
Heinrich . . . . .	59, 134	Rosenthal . . . . .	131
Helke . . . . .	134	Rost . . . . .	112, 126
Herrmann . . . . .	149, 150, 151	Saalfeld . . . . .	86, 87
Höhling . . . . .	45, 46	Sacher . . . . .	49
Hoffmann . . . . .	91	Sahama . . . . .	25
Huckenholz . . . . .	126, 131	San Miguel Arribas . . . . .	132
Jagodzinski . . . . .	43, 69, 76	Scharbert . . . . .	133
Jasmund . . . . .	149	Schneider . . . . .	84
Jumpertz . . . . .	86	Schumacher . . . . .	133
Jung . . . . .	131, 132	Seeliger . . . . .	69, 72, 139
Kats . . . . .	38	Seifert . . . . .	26, 35, 36, 37, 46, 47
Katzschmann . . . . .	131	Serwatzky . . . . .	131
Keil . . . . .	131	Strunk-Lichtenberg . . . . .	49
Kleber . . . . .	40	Strunz . . . . .	69, 72, 74, 86
Kohler . . . . .	75	Trojer . . . . .	26
Kordes . . . . .	27, 35, 49, 69, 79	Urban . . . . .	87
Krämer . . . . .	131	Villwock . . . . .	132
Kranz . . . . .	141	Wedepohl . . . . .	107, 142, 152
Kubach . . . . .	141	Winkler . . . . .	36
Kühne . . . . .	53	Zemann . . . . .	36, 59, 84, 85, 87
Labrot . . . . .	46		



## **Bericht über die 38. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft vom 5.—12. September 1960 in Bonn**

Die unter Leitung von Prof. Dr. A. NEUHAUS stehende 38. Jahrestagung wurde von 310 Mitgliedern und Gästen aus In- und Ausland besucht, zu der das wieder erstandene Poppelsdorfer Schloß einen würdigen Rahmen bot.

### **A. Exkursionen und Besichtigungen**

#### **I. Vorexkursionen ins Siebengebirge am 5. September 1960**

Die unter der Führung von Prof. Dr. FRECHEN von rund 90 Teilnehmern besuchte Exkursion brachte einen ausgezeichneten Eindruck von der Vielfalt der Eruptiva dieses Gebiets.

#### **II. Nachexkursion in die Eifel vom 10.—12. September 1960**

Auch diese Exkursion, an der rund 70 Mitglieder und Gäste teilnahmen, hatte unter der Führung von Prof. Dr. FRECHEN, vor allem dank des strahlenden Wetters einen ausgezeichneten Erfolg.

### **III. Besichtigungen**

Am Mittwoch, den 7. 9., nachmittags, konnte wahlweise an folgenden Besichtigungen teilgenommen werden:

1. Neue Titanfabrik der Bayerwerke, Uerdingen/Krefeld
2. Phosphorwerke Knapsack
3. Brohltal AG., Urmitz
4. Vereinigte Aluminiumwerke Grevenbroich
5. Ringsdorff-Werke, Mehlem

Außerdem war Gelegenheit geboten, am Samstag, den 10. 9., vormittags, folgende Forschungsinstitute und das Mineralogische Institut und Museum (Poppelsdorfer Schloß) zu besuchen:

1. Staubbuchungsinstitut des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaft, Bonn.
2. Forschungsinstitut des Fachverbandes Feuerfest Industrie, Bonn.
3. Zentrallaboratorium für Übermikroskopie der Universität, Bonn.

Ein reichhaltiges Damenprogramm mit Stadtbesichtigung und eine gemeinsame Rheinfahrt am Donnerstagabend vollendete das außerordentlich reichhaltige Tagungsprogramm.

## B. Tagungsveranstaltungen

### a) Eröffnungsfeier am 6. 9. 1960.

An der durch den Vorsitzenden Prof. Dr. F. HEIDE, Jena, eröffneten Tagung begrüßte Magnifizenz BRAUBACH im Namen der Universität Bonn die Versammlung, dem sich als Tagungsleiter Prof. Dr. A. NEUHAUS anschloß. In längeren Ausführungen gab Herr NEUHAUS dabei einen geschichtlichen Rückblick über den Werdegang des Bonner Mineralogischen Instituts mit seinen Museen und über die Bonner Mineralogen:

Gründung des mineralogischen Lehrstuhls und der mineralogischen Sammlungen gleichzeitig mit der Gründung der Bonner Universität im Jahr 1818

Ordinarien für Mineralogie:

1818—1872 NÖGGERATH

1872—1880 VOM RATH

1882—1886 v. LASSAULX; erstmals der Name:  
Mineralogisches Institut und Museum

1886—1907 LASPEYRES

1907—1934 BRAUNS

1934—1945 CHUDOBA

1946—1951 SCHEUMANN

seit 1951 NEUHAUS

Anschließend sprach Herr NEUHAUS über den 1953—1956 durchgeführten Neuaufbau der Mineralogischen Sammlungen.

b) Wissenschaftliche Vortragsveranstaltungen fanden am 6. 9. ganztägig, 7. und 8. 9., vormittags, 9. 9. ganztägig und zuletzt am 10. 9., vormittags, statt.

c) Vorstandssitzung am 5. 9., abends

d) Ordentliche Mitgliederversammlung am 8. 9.

Nach der Eröffnung der Mitgliederversammlung, an der rund 150 Mitglieder einschließlich 4 Herren des Vorstandes teilnahmen, gedachte der Vorsitzende Prof. HEIDE zuerst der Toten des vergangenen Vereinsjahres:

Prof. Dr. C. ANDRETTA, Bologna

Prof. Dr. K. ANDREE, Göttingen

Oberstudienrat J. HENTSCH, Leipzig

Prof. Dr. M. v. LAUE, Berlin

Prof. Dr. W. LEHMANN, Bonn

Unter Erinnerung an die Verteilung des Großen Verdienstkreuzes des Bundesverdienstordens an Prof. Dr. P. RAMDOHR wurde der 1. Band der Festschrift dem im Januar 70 Jahre alt gewordenen Jubilar durch Prof. Dr. H. STRUNZ feierlich unter Beifall der Versammlung übergeben.

## 1. Tätigkeitsbericht des Vorstandes

a) Der Vorsitzende Prof. Dr. HEIDE berichtete über die Tätigkeit des Vorstandes und die beiden abgehaltenen Vorstandssitzungen in Jena (Febr. 1960) und Bonn (Sept. 1960).



b) Der Schriftführer Prof. Dr. ROST stellte wiederum im Vereinsjahr 1959/60 eine Zunahme der Mitgliederzahl fest, denen außer den 5 Verstorbenen nur 4 Austritte gegenüberstanden. Bei einem Zugang von 49 neuen Mitgliedern zählt die Gesellschaft am Berichtsdatum 674 Mitglieder.

c) Der Schatzmeister Dr. FREUND gab ausführlich Aufschluß über die Finanzverhältnisse. Nach dem Prüfungsbericht der beiden Kassenprüfer W. FISCHER und B. FICKE (beide Stuttgart), in welchem keinerlei Beanstandungen zu verzeichnen waren, erteilte die Versammlung auf Antrag W. FISCHERS einstimmig Entlastung.

Eine Anregung von Prof. Dr. MEIXNER, Hüttenberg, wurde, unterstützt durch Prof. Dr. ERNST, zur Kenntnis genommen, wenigstens ausländischen Tagungsteilnehmern die Bezahlung ihres Jahresbeitrags auf der Tagung zu ermöglichen.

## 2. Neuwahlen

Nach der Satzung der DMG waren in diesem Jahr für den Vorsitzenden, seinen Stellvertreter und 2 Beiratsmitglieder Neuwahlen durchzuführen, nachdem die Herren DRESCHER-KADEN und TROJER ausscheiden mußten. Nachdem nur ein Wahlvorschlag des Vorstandes vorlag, wurde mit großer Mehrheit diesem Vorschlag zugestimmt. Nach den Wahlen setzt sich der Vorstand und Beirat im Vereinsjahr 1960/61 folgendermaßen zusammen:

Vorstand: Vorsitzender	Prof. Dr. H. WINKLER, Marburg
Stellv. Vorsitzender	Prof. Dr. F. HEIDE, Jena
Weiteres Vorstandsmitglied und Leiter der Sektion für Kristallkunde	Prof. Dr. H. RAETHER, Hamburg
Schriftführer	Prof. Dr. F. ROST, Saarbrücken
Schatzmeister	Prof. Dr. H. FREUND, Wetzlar
Beirat: Schriftleiter	Prof. Dr. W. KLEBER, Berlin
	1. Dr. H. GAUSE, Jena
	2. Dr. H. SAALFELD, Würzburg
	3. Prof. Dr. I. SCHAAKE, Rostock
	4. Prof. Dr. W. NOLL, Leverkusen

## 3. V.-M.-Goldschmidt-Preis

### a) Die Verleihung 1960

Die von der Mitgliederversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft beauftragte Kommission hat einstimmig beschlossen, den Victor-Moritz-Goldschmidt-Preis an einen Vertreter der Lagerstättenkunde zu verleihen, und zwar an Herrn Dr. KURT VON GEHLEN, Erlangen. Er ist auch auf anderen Gebieten tätig gewesen; sein besonderes Verdienst liegt aber in der Klärung der Genese verwickelter Lagerstätten verschiedener Typen. Er hat sich in letzter Zeit damit beschäftigt, durch einen kritischen Vergleich die Methoden der Gefügeregelung auf ihre Anwendbarkeit auf Erzparagenesen zu überprüfen. Damit ist der Weg zu einem äußerst wichtigen Gebiet erleichtert. Durch die Verleihung wird seine unermüdliche und nicht leichte redaktionelle Arbeit für die Pb-Zn-Monographie im süddeut-

schen Raum, die durch eigene und auch historische Untersuchungen ergänzt wird, ebenfalls dankbar anerkannt.

b) Neuwahl der Kommission des V.-M.-Goldschmidt-Preises.  
Der Vorschlag des Vorstandes:

V. ENGELHARDT, HEIDE, JAGODZINSKI, NEUHAUS, WINKLER  
wurde mit großer Mehrheit angenommen.

#### 4. Berek-Gedächtnis-Stiftung der Firma E. Leitz

Auf Vorschlag des Vorstandes und nach den Statuten soll sich die Preiskommission zusammensetzen:

- Ehrenvorsitz: 1. Vertreter der Firma LEITZ  
2. ex officio der Vorsitzende der DMG oder sein Stellvertreter  
3. BUSCHENDORF  
4. LIETZ  
5. MEHNERT

Die Versammlung stimmte mit Mehrheit zu.

#### 5. Berichte über die Tätigkeit der IMA und IUC sowie über die „International Abstracts“

##### a) IMA

Prof. v. ENGELHARDT gab einen Bericht über die Zusammensetzung der IMA und ihrer Kommissionen:

Präsident:	FISHER (USA)
1. Vizepräsident:	TILLEY (UK) = GB
2. Vizepräsident:	BARSANOV (USSR)
Schatzmeister:	BERRY (Canada)
Beirat:	NAIDU (Indien)
	SAHAMA (Finnland)
	WINKLER (Deutschland)
Kommission: Abstracts:	Ch.: FORNASERI (Ital.)
	Socr.: VAN TASSEL (Ud)
Museen:	Ch.: FRONDEL (USA)
	Socr.: LEUTWEIN (Deutschland)
Mineraldaten:	Ch.: STRUNZ (Deutschland)
	Socr.: FAUST (USA)
Neue Mineralien:	Ch.: FLEISCHER (USA)
	Socr.: GUILLEMIN
Unterricht:	Ch.: ORCEL (Frankreich)
	Socr.: DE WIJS (Ud)
Komitee: Petrographie:	BURRI (Schw.)
Meteoriten:	GRIGORIEW (USSR)
Geochemie:	HEINRICH (USA)
Kristallographie:	LAVES (Deutschland)



Als Vertreter der neu gegründeten „Commission on teaching“ wurde von der Versammlung einstimmig Prof. Dr. KLEBER, Berlin, gewählt.

Die auf der IMA-Tagung in Zürich, September 1959, gehaltenen Vorträge in den Symposia über „Zwillinge“ und „Alpine Kluft-Mineral-Bildung“ (Autoren: BUEGER, CURIEN, DONNAY, HARTMANN, HOLSER, KOSTOW, NEUHAUS, SUNAGAWA und FAGNANI, GRIGORIEV, KASCHKAT, LIETZ-HÄNISCH, PARKER, SCHADLUN) sind als „Trabajos presentados en las reuniones de la asociacion internacional de mineralogia, Zürich, 1959“ erschienen als „Fasc. VII, Majo 1960“, der „Cursillos y Conferencias“, herausgegeben vom „Instituto Lucas Mallada, C.S.I.C., Madrid“. Sie können zum Gegenwert von etwa 7,— DM bezogen werden von Prof. Dr. J. L. AMOROS, Museo nacional de ciencias naturales, Paseo de la Castellana 84, Madrid, Spanien.

#### b) Abstracts

Nach Unterbrechung der Versammlung in der Mittagspause und Beratung in einer Sondersitzung, die allgemein zugänglich war und von rund 50 Teilnehmern besucht wurde, gab Prof. Dr. ERNST in der Fortsetzung der Mitgliederversammlung einen Bericht über den Stand des internationalen Referatenorgans. Zunächst besteht die Absicht, die „Mineralogical Abstracts“ unverbindlich zu erweitern, indem die Länder ihre Referate zur Verfügung stellen. Über die in den „Int. Abstracts“ zuzulassenden Sprachen herrscht jedoch noch keine Einigung. Unter den 3 vorgeschlagenen Möglichkeiten für die DMG

1. Beteiligung durch Lieferung von Referaten (siehe oben)
2. Beteiligung als Miteigentümer an den Abstracts
3. Abzuwarten und Prof. ERNST weiterhin mit der Vertretung der Interessen der DMG zu beauftragen

wird von der Versammlung die Möglichkeit 3. bei 1 Gegenstimme und 10 Enthaltungen angenommen.

#### c) Neuwahl des DMG-Delegierten der IMA

Der turnusmäßig ausscheidende Herr v. ENGELHARDT wird einstimmig (1 Enthaltung) auf 2 Jahre wiedergewählt.

#### d) IUC

Anstelle des nicht anwesenden Sektionsleiters Prof. RAETHER gab Herr JAGODZINSKI bekannt, daß die nächste Sektionstagung in Hamburg am 1. und 2. März 1961 stattfindet. Herr LAVES ergänzte den Bericht durch Bekanntgabe, daß nunmehr die gesamtdeutsche Vertretung in der IUC durch die DMG als „adheering body“ wahrgenommen wird.

### 6. Festlegung des Mitgliedsbeitrages

Der Jahresbeitrag für die DMG bleibt in gleicher Höhe bestehen, er beträgt 20,— DM, für Studierende 10,— DM.

### 7. Wahl des nächsten Tagungsortes

Für den nächsten Tagungsort lag eine Einladung von Prof. v. ENGELHARDT nach Tübingen vor, was mit großem Beifall aufgenommen wurde. Als Termin wurde die erste Septemberhälfte angegeben.

### 8. Verschiedenes

#### a) Fragen der Dokumentation

Auf Vorschlag von Prof. ERNST und auf Einladung des Gmelin-Instituts in Frankfurt wird Frau Dr. KUBACH einen zu informierenden Kreis, der vom Vorstand ausgewählt wird, nach Frankfurt einladen.

b) Auf eine Anfrage von Herrn HARDER wurde mitgeteilt, daß auf Grund eines früheren Beschlusses der Mitgliederversammlung nur von Originalarbeiten in den Fortschritten, die über 2 Seiten lang sind, Sonderdrucke ausgegeben werden. Kürzere Vortragsreferate in Sonderdruckform müssen selbst bezahlt werden.

Am Schluß der Mitgliederversammlung dankte der scheidende Vorsitzende, Prof. HEIDE, Herrn NEUHAUS und seinen Mitarbeitern für die bestens organisierte Tagung. Der neugewählte Vorsitzende, Prof. WINKLER, sprach seinem ausscheidenden Vorgänger, Prof. HEIDE, sowie dem ausscheidenden Vorstandsmitglied, Prof. LAVES, für ihre Tätigkeit in der DMG den Dank aus.

---



## Worte des Preisträgers Dr. KURT v. GEHLEN im Anschluß an die Nominierung

Sehr verehrter Herr Vorsitzender,  
meine Damen und Herren!

Für die unerwartete ehrenvolle Auszeichnung möchte ich der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, den Herren Preisrichtern und auch den Firmen, die durch ihre großzügigen Stiftungen die Verteilung dieses Preises ermöglicht haben, aufrichtig danken.

Kurz möchte ich an dieser Stelle auf die allgemeine Situation auf meinem hauptsächlichen Arbeitsgebiet, der Erzlagerstättenforschung, eingehen. Es scheint mir, als wenn hier ein großer Abschnitt einem gewissen Abschluß entgegengeht, der durch die beschreibende Untersuchung vieler Einzellagerstätten und ihre Einordnung in ein genetisches Schema gekennzeichnet ist. Im Zusammenhang damit möchte ich hier nur den Namen LINDGREN und den meines Lehrers SCHNEIDERHÖHN nennen.

Die Aufgabe, die jetzt vor uns liegt, und an der bereits von verschiedenen Seiten gearbeitet wird, ist vor allem die Klärung der speziellen Bildungsbedingungen der Lagerstätten und ihrer Minerale. Wie für die Petrographie sind auch für die Lagerstättenforschung in letzter Zeit immer neue Methoden entwickelt worden. Ich möchte einige Beispiele herausgreifen: die Untersuchung flüssiger Einschlüsse in hydrothermalen Mineralen kann Schlüsse auf die Zusammensetzung der erzbringenden Lösungen zulassen; neben den älteren „geologischen Thermometern“ erlauben jetzt auch genaue Bestimmungen der Gitterkonstanten von Mischkristallen, etwa von Zinkblende oder Magnetkies, unter bestimmten Bedingungen eine Feststellung der Umbildungstemperatur von metamorphen Lagerstätten; Messungen des Isotopenverhältnisses etwa beim Sulfid- und Sulfat-Schwefel können in günstigen Fällen sogar Schlüsse auf regionale Zusammenhänge und die Entstehung der erzbringenden Magmen liefern, wie ja die Klärung der letzten Zusammenhänge der „magmatischen“ Lagerstätten eng mit den Grundproblemen der Petrographie, insbesondere mit dem Granitproblem, zusammenhängt. Natürlich werden aber in der Erzlagerstättenforschung auch weiterhin die Methoden der Geochemie und vor allem der Erzmikroskopie — ich brauche hier nur auf das Buch von Herrn Prof. RAMDOHR über „die Erzminerale und ihre Verwachsungen“ hinzuweisen — die wichtigsten bleiben. Ausgangspunkt muß dabei in jedem Falle die geologische Untersuchung der Lagerstätten sein.

Es ist mein Bestreben, soweit möglich alle diese Methoden für eine Klärung genetischer Fragen einzusetzen. Daneben sollen später auch experimentelle Arbeiten, z.B. über die Löslichkeitsverhältnisse der Sulfide, in Angriff genommen werden.

In den Kreis der genannten Methoden gehören auch die der Gefügemessung an Erzen, mit denen ich mich in Ergänzung der früheren Arbeiten von Frau Prof. SCHACHNER-KORN befaßt habe. In der röntgenographischen Messung mit dem Zählrohr-Texturgoniometer, die ursprünglich aus der Metallkunde stammt, liegt jetzt ein elegantes Verfahren vor, das quantitative Gefügemessungen auch an anderen, insbesondere feinkörnigen Materialien — wie etwa Tonschiefern, dichten Kalksteinen, keramischen Körpern usw. — erlaubt und deshalb auch auf anderen Gebieten Anwendung finden dürfte. Daneben sind bei Erzen auch auflichtoptische Gefügemessungen möglich und in manchen Fällen vorteilhaft einzusetzen.

Naturgemäß stehen wir gerade in der Anwendung der neueren Methoden erst am Anfang. Es ist jedoch zu hoffen, daß man bald auch die speziellen Bildungsbedingungen der Erze besser als bisher kennen wird.

Ich möchte nicht schließen, ohne auch hier Herrn Prof. ERNST, in dessen Institut ich meine Untersuchungen durchführen konnte, für seinen Rat und seine stete Unterstützung herzlich zu danken.

---

Hauptvortrag

Polymorphism and phase transformations

By

M. J. BUERGER, Cambridge, Mass.

With 12 figures and 7 tables in the text and on 2 folders

Contents	Page
Polymorphism . . . . .	10
Polymorphism and composition . . . . .	10
Polytypism . . . . .	12
Thermodynamics of temperature-dependent transformations . . . . .	13
First-order transformations . . . . .	13
Second-order transformations . . . . .	14
Relation of thermodynamics to structure . . . . .	15
Temperature-dependent transformations of the first order . . . . .	16
First-coordination transformations . . . . .	16
Reconstructive transformations . . . . .	16
Dilatational transformations . . . . .	16
Partial transformation . . . . .	16
Higher-coordination transformation . . . . .	17
Reconstructive transformation . . . . .	17
Distortional transformation . . . . .	17
Temperature-dependent transformations of the second order . . . . .	18
Mixed transformations . . . . .	18
Nature of disorder . . . . .	18
Distortional disorder . . . . .	18
Interchange disorder . . . . .	19
Relation between thermodynamics and structure in pressure-dependent transformations . . . . .	19
Examples of changes of structure with pressure . . . . .	20
Simple cases . . . . .	20
Calcite-aragonite . . . . .	20
Graphite-diamond . . . . .	20
Potassium-iodide . . . . .	20
Quartz-coesite . . . . .	20
High-low quartz . . . . .	20
Potassium feldspar . . . . .	20
More complicated cases . . . . .	21
The aluminum silicates . . . . .	21
The calcium aluminum silicates . . . . .	22
The sodium aluminum silicates . . . . .	22
Literature . . . . .	23



## Polymorphism

**Polymorphism and composition.** It has been recognized since early times that the same chemical compound may be represented by two or more crystal species, and in mineralogy by two or more minerals. Such sets are known as polymorphs, and the relation between the individual crystal species is known as polymorphism. The phenomenon is a common one, and many polymorphic sets are known, including a number of common minerals.

Very broad thermodynamic considerations lead to a feeling that only one member of a polymorphic set can be stable, the others being unstable with respect to it. Such a conclusion, however, must be entertained with caution, for it is not always clear that a polymorph may not be stabilized by compositional difference. In other words, only if two polymorphs have identical composition it is evident that one is more stable than the other. The difficulty here is partly one of semantics. When the word "polymorphs" is used, it implies identical compositions to the set, but the composition is often unknown, and merely assumed to be the same.

A clear situation which illustrates this point is afforded by the system  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ , shown [1] in Fig. 1. At  $20^\circ \text{C}$ , the stable form of  $\text{AgI}$  is the sphalerite type, but for compositions containing more than about 10%  $\text{AgBr}$ , the stable form is the sodium chloride type. Given a particular polymorph, the composition must be exactly known before it can be said that this form is stable or unstable.

A case somewhat analogous to that just noted may well occur among the forms of silica. It is well known that the silica minerals occur in three forms, quartz, tridymite and cristobalite. From the work of FENNER [2], it is known that the quartz, tridymite and cristobalite forms of silica have stability regions below  $575^\circ$ , and between  $575^\circ$  and  $870^\circ$ , and between  $870^\circ$  and  $1500^\circ \text{C}$  respectively. It is ordinarily supposed, therefore, that quartz is

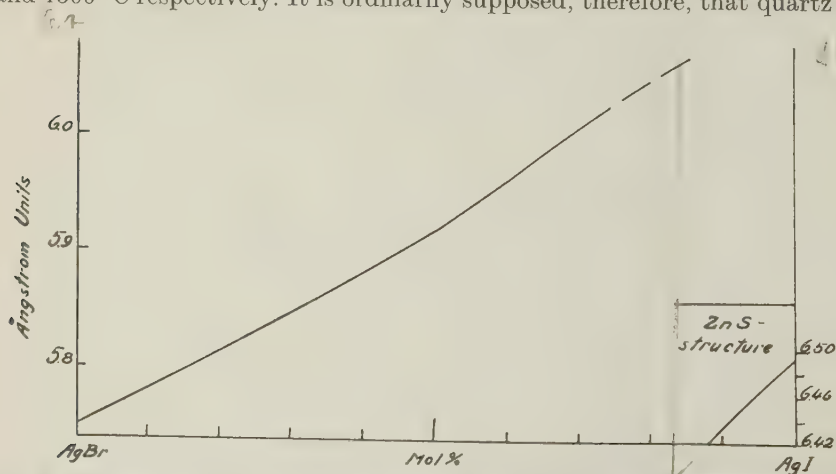


Fig. 1. The spacing of crystals in the system  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  (after TOM F. W. BARTH, *Am. J. Sci.* **19**, 1930, 140). A sphalerite-type structure is stable in the neighborhood of pure  $\text{AgI}$ ; elsewhere a structure of the sodium chloride type is stable.

a stable mineral, but that tridymite and cristobalite are unstable. But this conclusion contains a semantic trap, for, while this would be true if the silica minerals were pure silica, analyses show that they are not. All published analyses of tridymite and cristobalite deviate so much from pure silica, as shown in Tables 1 and 2, that it is questionable that they should be called silica. Indeed, pure-silica tridymite, natural tridymite from Las Plumas, California [3], a natural tridymite so impure as to be called „christiansenite“ by BARTH [4], and nepheline [5], form a series whose transformation behaviors are related to the impurity content, as shown in Table 3. Are any of the impure tridymites unstable? This certainly cannot be judged from the stability relations of pure silica.

Table 1. Analyses of Tridymite.

Locality	San Cristobal, Pachuca, Mexico			Guttenberg	Sieben burgen	Lyttleton, N. Z.
Analyst	VOM RATH	VOM RATH	MASON and LEININGER	WARTHA and HOFFMAN	KOCH	MASON
MgO			0.3	} 1.1	0.42	0.4
CaO			0.4		0.97	0.2
FeO				—	—	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3	1.2	2.4	} 1.4	} 1.98	2.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9	1.7	0.36			0.25
SiO <sub>2</sub>	96.1	95.5	95.1*	97.5	96.76	95.1*
TiO <sub>2</sub>	0.66	0.66	0.26	—	1.05	0.28
NaO			0.80			0.67
K <sub>2</sub> O			0.37			0.75
heating loss				—	0.34	
	99.96	99.06	100	100	101.52	100

\* by difference

Table 2. Analysis of Cristobalite  
(from DOELTER II, 1, 198).

Locality Analyst	San Cristobal, Mexico G. VOM RATH
SiO <sub>2</sub>	91.0 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with some Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.2
	97.2

Table 3. Transformations of tridymite of various compositions.

Composition	Locality	Transformation	
SiO <sub>2</sub>	—	117° C	163° C
impure SiO <sub>2</sub>	San Cristobal, Mexico	121° C	135° C
NaCaAl <sub>3</sub> Si <sub>15</sub> O <sub>36</sub>	Plumas, County, California	127° C	
NaAlSi <sub>49</sub> O <sub>100</sub>	Deception Island, Antarctic	135° ± 5° C	
NaAlSiO <sub>4</sub>	—	none	

The question can be approached from another viewpoint [6]. Quartz is known to have a structure with comparatively small voids, large enough to house lithium as an impurity, but not large enough for sodium or potassium. Tridymite and cristobalite have much larger voids which can accept sodium or potassium. When nature produces silica in an environment so high in sodium or potassium that the structure must contain some of these atoms, the quartz structure could not accept them (that is, it would be a structure of very high energy if these large atoms were forced into the voids) but tridymite or cristobalite could readily accept them (that is, they would have comparatively low energies). In these circumstances, then, tridymite or cristobalite might be lower-energy structures, and, if so, would be stable relative to quartz.

But even this conclusion should be extended with caution. It is possible that, at the moment of nucleation of a crystal, the impurity may control the pattern of atoms in the nucleus because it has a high concentration in the nucleus, and the pattern of the structure, once started, continues. In this case, although the deviation in composition is responsible for the abnormal polymorph, the polymorph, that is the total final structure, is unstable. This scheme may be called "prejudicing the pattern by nuclear impurity."

A possible case of this may occur in the  $\text{CaCO}_3$  polymorphs. In pure  $\text{CaCO}_3$  it is known that calcite is stable, aragonite unstable. Yet aragonite is of common occurrence. Is impurity the cause of this? Analyses of aragonite always show a notable impurity content either in the form of replacement of Ca by a larger atom such as Sr, or by the presence of water. When Sr is present, it is tempting to believe that it stabilizes the aragonite form. But MACDONALD [7] has made thermodynamic calculations from which he concludes that the amount of Sr ordinarily present in aragonite is not sufficient for this. If this is so, it seems likely that the presence of Sr in the nucleus is sufficient to require the aragonite pattern.

**Polytypism.** A very specialized case of polymorphism, known as *polytypism*, occurs in many layer structures. The phenomenon has been known for some time, probably having been recognized first [8] in the case of  $\text{SiC}$ . It has come in for increasing attention in recent years, as known series have been extended and as new series are discovered. Polytypism is limited to layer structures in which the first coordination of some atom can be satisfied in more than one way, usually equivalent to cubic versus hexagonal close packing. This situation can arise accidentally as a stacking fault, and such a fault is one of quite low energy since it involves higher coordination only. Many polytypes are known in which the energy difference is certainly vanishingly small because the structures are identical over large distances and differ only in very distant neighbors.

In any series of polytypes, the first two of the series are related by differences in the second coordination (such as in sphalerite and wurtzite), and therefore fall into a standard kind of polymorphism which is reasonably well understood. On the other hand, the higher polytypes of a series do not fit this scheme, and the propagation of two structures differing only by atoms at great distances can be regarded as anomalous. It has been sug-



gested [9, 10] that such structures can be propagated by growth about a spiral dislocation. If so, no other polytype than the first two of the series can ever have any thermodynamic stability. Polytypes are an aberrant type of polymorphism, except for the first two polytypes of the series, which are usually normal polymorphs.

### Thermodynamics of temperature-dependent transformations

If a particular polymorph is stable under normal conditions, it may become unstable in favor of another polymorph under other conditions. Generally, then, polymorphs are connected by phase transformations.

**First-order transformations** [11, 12]. The broadest view of phase transformations is a thermodynamic one. It is desirable to consider first the simple case in which the pressure is negligibly small, so that the work,  $p \Delta V$ , of changing the volume from one polymorph to another is negligible. Under these circumstances the relative stabilities of two polymorphs can be studied by comparing their Helmholtz free energies

$$\overset{F}{A} = E - TS, \quad (1)$$

where  $E$  is the internal energy of the polymorph,  $S$  is its entropy, and  $T$  is the temperature under consideration. The most stable polymorph has the smallest free energy  $A$ . In general, two polymorphs, 1 and 2, have different internal energies and entropies. They are equally stable when their free energies are equal, i. e., when, according to (1),

$$E_2 - E_1 = TS_2 - TS_1 \quad (2)$$

$$\text{or } \Delta E = T \Delta S. \quad (3)$$

These relations are graphically illustrated in Fig. 2. Each polymorph has a specific energy  $E$  at zero  $T$ . At this temperature,  $A = E$ , according to (1). At zero  $T$ , therefore, the stable form is the one with the least internal energy.

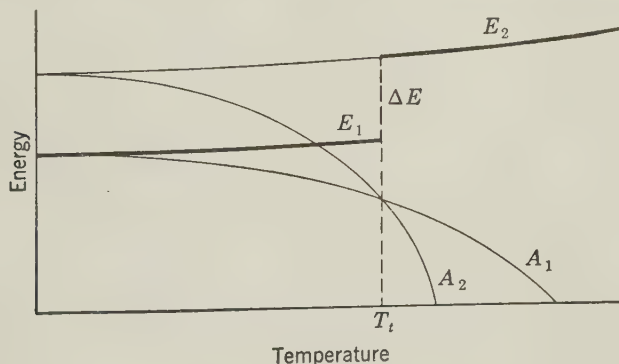


Fig. 2. The relation between the structure energies,  $E$ , and the free energies  $A$ , for two polymorphs, 1 and 2, as a function of temperature.

With increasing  $T$ , the free energy  $A$  decreases. Certain forms with high internal energy, especially the less dense forms, have relatively high entropy because of larger void space, for example. Such forms (such as form 2 in Fig. 2) have a rapidly declining  $A$  curve which may cross that of the form which is stable at zero  $T$ . Beyond the crossing point,  $A_2 < A_1$ , so that form

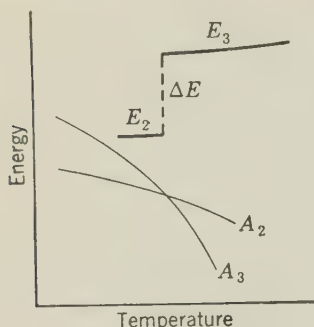


Fig. 3. The general relations with increasing temperature of the structure energies of two forms.

becomes stable relative to form 1. The transition requires an increase in the internal energy  $E$  of the system. The difference,  $\Delta E$ , is the latent heat of transformation. Not only the first, but all  $\Delta E$ 's are positive, Fig. 3. Phase transformations thus entail a stepwise increase in energy with increasing temperature, Figs. 4 and 5.

The type of transition just described is the classical one, and is now known as a first-order transformation. This implies that there is a discontinuity in the energy of the system. There are corresponding discontinuities in all properties. For example, the cell dimensions change discontinuously at the transition.

**Second-order transformations** [13, 14]. In contrast with this transformation is another one in which the energy changes continuously, but in which there is a discontinuity in the first derivative of the energy. This is known as a second-order transformation. Some of its properties are illustrated in Fig. 6. The energy is seen to increase gradually until a certain temperature,  $T_c$ , is reached, at which point the rate of increase abruptly declines. As a result there is a discontinuity in the specific heat. The resulting lambda-shaped specific-heat curve gives rise to the alternative name lambda-point transformations.

In a second-order transformation, the transition is evidently spread over a temperature interval, and occurs at an increasing rate with rising temperature up to some limiting temperature,  $T_c$ , when the transition stops. It has been found that this kind of transformation is that of disorder, Fig. 6. This develops at an increasing rate with rising temperature until disorder becomes complete, at which point, since further disorder is impossible, the system reaches a relatively steady rate of acceptance of energy.

To appreciate this type of transition, it should be recalled that at zero temperature there is complete order. An increase in temperature disturbs the perfect order of the structure, so that the first effect in a second-order transition is much like a simple increase in temperature. What is different, however, is that each increment in temperature disturbs the system in such a way that the next increment in temperature finds the structure more readily disordered. Thus the disorder proceeds at increasing pace with temperature. But a limit is reached when the disorder has achieved randomness. At this point the disorder can become no more severe, so that the rate of absorption of energy by the system no longer can increase due to the

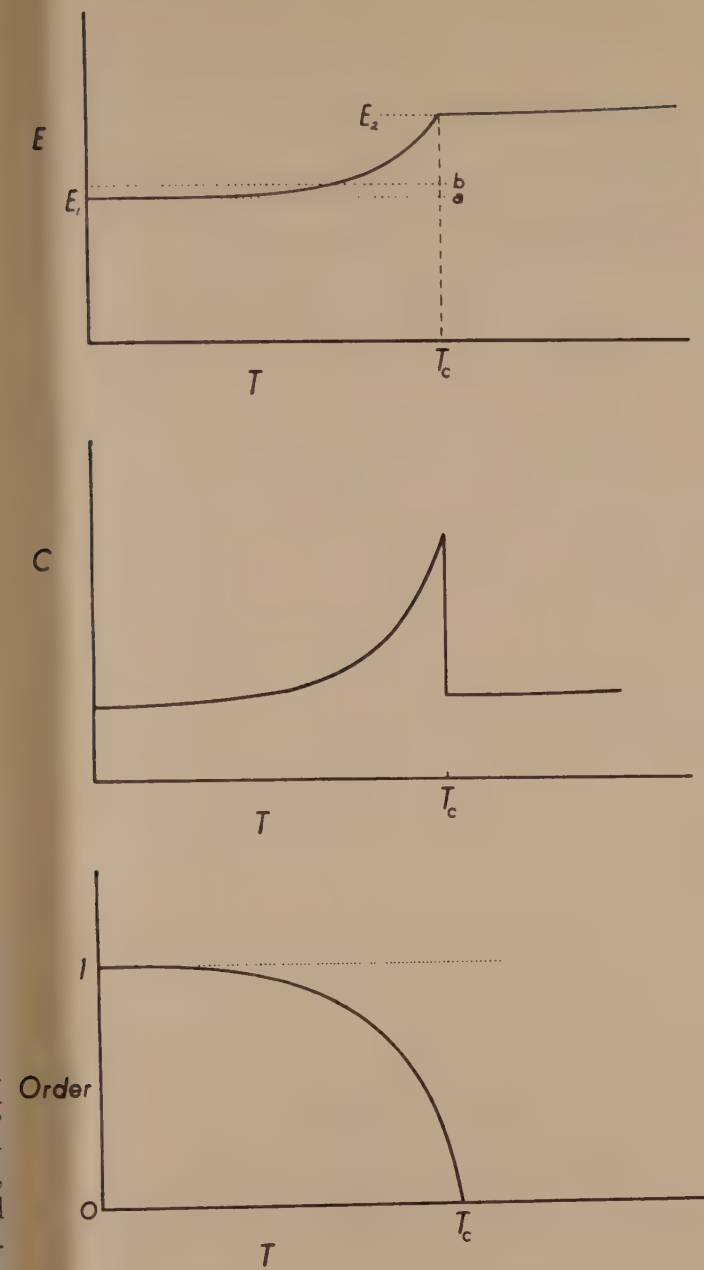


Fig. 6. The variations with temperature of the structure energy,  $E$ , the specific heat,  $C$ , and order, in a second-order transformation.

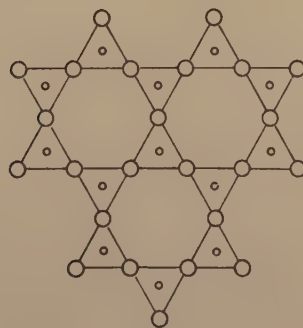
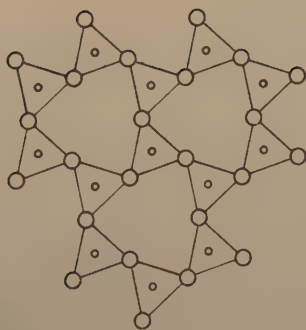
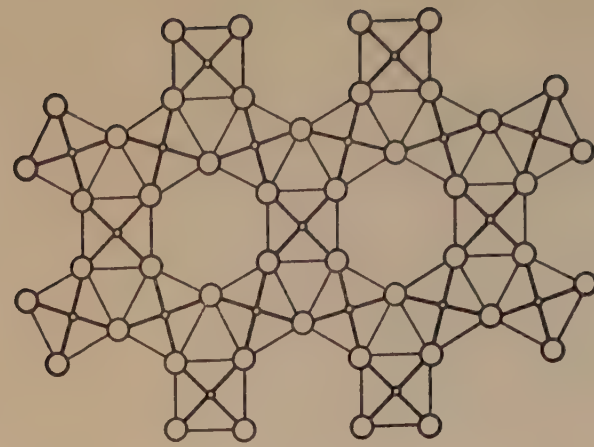
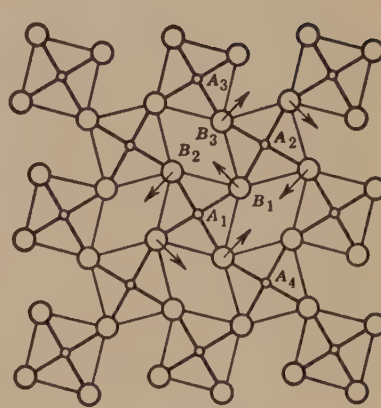


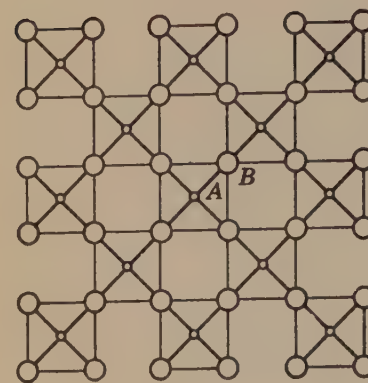
Fig. 9.



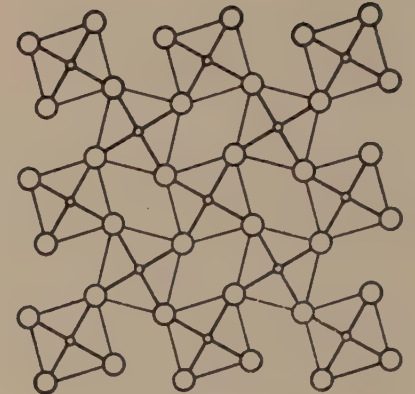
(a)



(b) "Observed"



(c)



(d) "Reversed"

Fig. 8. Transformation from the upper structure to any of the lower structures requires breaking first-coordination bonds.

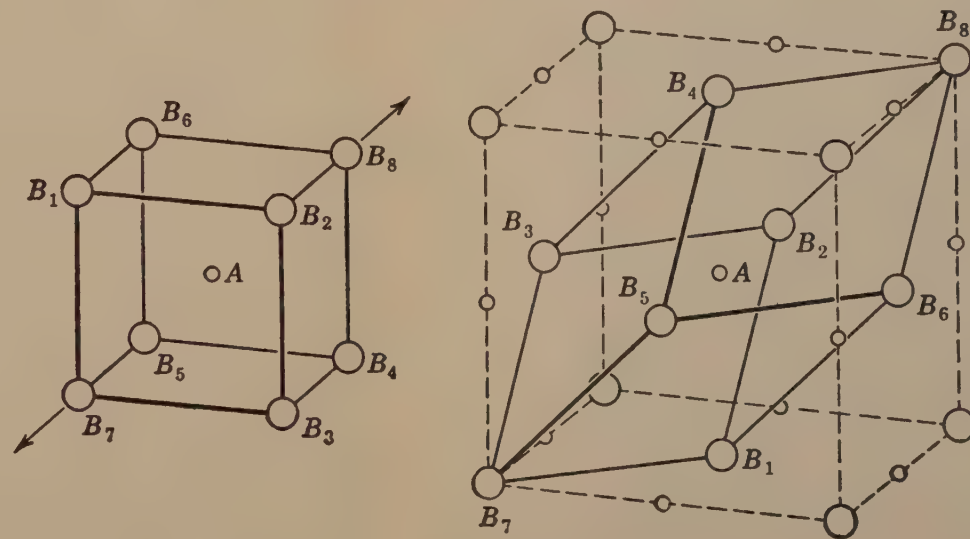
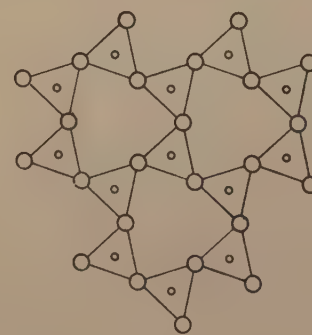


Fig. 7.







possibility of further disorder of this type. The endpoint marks  $T_c$ , after which energy is accepted by the system by normal thermal agitation.

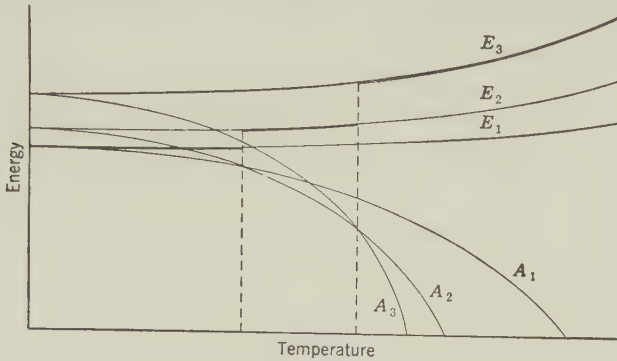


Fig. 4.

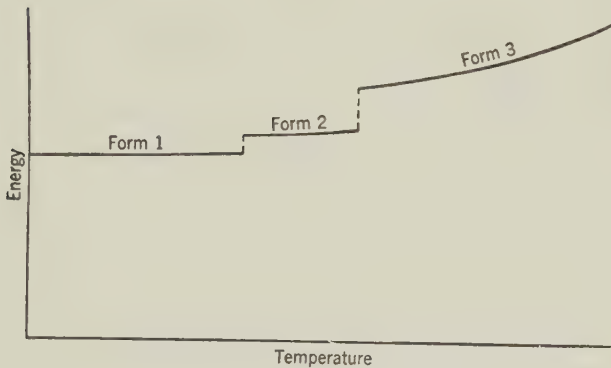


Fig. 5.

### Relation of thermodynamics to structure

Thermodynamics is too general to give a geometrical picture of what happens during a phase transformation. To obtain in a clearer, but less general view, it is desirable to seek an interpretation of the thermodynamic quantity  $E$ , the internal energy. While this is the entire internal energy of the crystal, the part which changes in a phase transformation is largely concerned with the forces between the atoms of the structure, and therefore is identical with the bonding energy of the crystal. An approximate but geometrical picture of the bonding may be had through the coordination of the atoms of the structure. Indeed the general characteristics of a transformation can be predicted if the bondings of two structures are known.

The general direction of change of energy has been seen to be positive with increasing temperature. From (3) this requires an increase in entropy as well. This calls, generally, for a more open structure, that is, one which has increased energy due to stretched or fewer bonds.

## Temperature-dependent transformations of the first order

**First-coordination transformations.** The most drastic change in structure is one in which all atoms change their primary coordinations. This can come about by at least two different mechanisms.

*Reconstructive transformations.* In the general case, there is no regular route from one pattern to the other. In this case the atoms of one structure must be disassembled and then reassembled as the other structure. For this reason such a transformation is called a *reconstructive transformation*. An example is the calcite-aragonite transformation in which the calcium changes from 6 to 9 coordination with respect to oxygen.

Reconstruction involves the breaking of first-coordination bonds. Since the energies of such bonds are generally larger than the difference in energy between the two structures, such transformations can only occur in the face of a high activation energy. They are therefore very sluggish. No symmetry relation necessarily exists between two polymorphs connected by a reconstructive transformation. In fact the reconstruction gives rise to a discontinuity in all physical properties, including cell dimensions, cell volume, symmetry, internal energy, specific heat, etc.

*Dilatational transformations.* In some comparatively simple structures it is possible to pass from one polymorph to another (with different first coordination) by means of a differential dilatation of the whole structure. This occurs, for example, in CsCl at  $460^\circ\text{C}$ . Below this temperature it has 8:8 coordination (CsCl-type structure), above it has 6:6 coordination (NaCl-type structure). The geometrical mechanism for the reduction in coordination is illustrated in Fig. 7. In the low-temperature form, the central *A* atom has eight *B* neighbors. By a homogeneous distortion involving extension of the structure in the direction indicated, the atoms *B*<sub>7</sub> and *B*<sub>8</sub> are pulled away from *A*, but the other *B* atoms maintain roughly the original distance from *A*. The result is 6 coordination of *B* about *A* (and vice versa). The energy required in this transformation has no barrier, so the transformation is rapid.

In the differential dilatational transformation the symmetry about the unique axis of dilatation tends to be preserved, at least in simple cases. For example, in CsCl the symmetry  $3m$  is preserved along the axis.

*Partial transformation.* A somewhat less drastic change occurs if only a part of a structure undergoes a change in primary coordination. No clear-cut simple case of this sort is known. A component of such a transformation, however, appears to be involved in some of the ferroelectric transformations.

In the case of  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$ , the transformation to the low-temperature form is accompanied by a reduction of the coordination of the Ti atom. In the high-temperature form, the Ti is surrounded by 6 oxygens atoms in regular octahedral coordination; in passing to the low-temperature form, the Ti shifts from the center of the octahedron toward one vertex [15]. In effect this changes the coordination from 6 to 5. Unfortunately this seems to be involved with a strong component of ordering, as if the octahedral



coordination really consisted of a 5-coordinated Ti, moving, in turn, from one octahedral vertex to another in disorder. In any event, there is a small latent-heat effect in single crystals (although in an aggregate this is smeared out) and a slight discontinuity in cell dimensions occurs in changing from isometric to nearly equal tetragonal *a* and *c* axes. The disordering aspect is strongly suggested by the  $\lambda$ -like change in physical properties.

In the ferromagnetic transformation the idea of coordination is not strictly applicable, but otherwise the same general features appear. In these cases there is a small but real latent-heat effect which suggests a component of first-order transformation.

**Higher-coordination transformations.** There is also bond energy between atoms which are not nearest neighbors. Forces between non-nearest neighbors include ionic and van der Waals, and presumably do not include homopolar bonds. Since the energies of ionic bonds fall off inversely as the distance, and the energies of van der Waals bonds as the inverse sixth power, it is evident that the individual atom pair makes a smaller contribution for higher coordinations than when in the first coordination. Because of the rapid decline with distance, the van der Waals energy makes a very small contribution indeed to the energy difference between two polymorphs. The ionic contribution to the difference is much larger, but still small compared to first-coordination energies. As a result, the latent heat for transformations of higher coordination tends to be smaller than for transformations of first coordination.

In this transformation, it is required that the two structures have identical first coordination but different higher coordinations. This structural change can be achieved in two ways.

Reconstructive transformation. It may be necessary to unlink first coordinations to achieve this. In this case it is structurally a reconstructive transformation. The energy barriers are of the order of first-coordination bond energies, so the activation energy is high, and the transformation is sluggish. Except for the small latent heat involved, this transformation shares the general features of the reconstructive first-order transformations. The properties of the two polymorphs are each separated by a discontinuity, and there is no symmetry relation between the two.

A good example is the sphalerite-wurtzite transformation. More generally, all transformations between polytypes are of this kind. But other polymorphs may also be connected by this kind of transformation too, for example, pyrite-marcasite, senarmontite-valentinite, and arsenolite-claudetite.

Distortional transformation. In special instances, especially in somewhat open structures such as those involving at least one small coordination, a change in higher coordination can be achieved by distorting (i. e., bending or straightening) the primary bonds. Such a transformation may accordingly be called a distortional transformation. This is a variety of displacive transformation. In these cases there is no substantial energy barrier, and the transformations are universally rapid.

Most distortional transformations occur in connection with disorder, and are consequently second-order transformations. These are the usual

high-low (or  $\alpha$ — $\beta$ ) transformations. Apparently no clear-cut first-order transformations of this sort are known, although some do appear to have a small first-order component. According to SLATER [16], the ferroelectric transformation of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  should theoretically be first order, but appears to conform to second-order.

### Temperature-dependent transformations of the second order

**Mixed transformations.** It has already been seen that it is sometimes difficult to differentiate between a first-order and a second-order transformation. It often appears to be true that a transformation may have an observable latent-heat effect, and yet the approach of the transformation is suggested by the gradual change of properties, which is a typical second-order phenomenon. It seems obvious that some transformations cannot be placed clearly in one category only, but must be described as having components of both first- and second-order transformations. Since the epitome of the second-order transformation is cooperative disorder, it may be supposed that mixed transformations are essentially second-order ones in which the gradual increase of cooperative disorder is suddenly terminated by complete disorder. The sudden change is equivalent to termination of the second-order transformation by a first-order one.

**Nature of the disorder.** Ordinary temperature disturbs the perfect periodicity of a crystal structure and leads to disorder in a broad sense. It does not ordinarily lead to a transformation. The situation leading to an eventual transformation is one in which each increment of disorder causes the next increment to occur at an even smaller temperature increment, so that for a steady temperature increase, the energy acceptance by the structure accelerates. This eventually leads to complete disorder of the type considered. Beyond this temperature, the energy acceptance of the structure again assumes a normal pace.

*Distortional disorder.* This type of mechanism occurs due to the vibration of relatively rigid groups in a network as shown in Fig. 9. Typical examples occur in the high-low transformations of quartz, tridymite and cristobalite. Since there are no substantial barriers, this transformation is rapid.

The zero-temperature form of the structure is somewhat unsymmetrical, and may be either purely obverse or reverse (left and right of Fig. 9). Starting with an all-obverse structure, for example, as the temperature rises, thermal agitation produces local islands of reverse structure, and the presence of these causes adjacent islands of reverse structure to form with less energy. Complete disorder occurs when the structure consists of a scintillating mosaic of equal amounts of obverse and reverse structures. An alternative description of this structure at this point is that every region is successively obverse and reverse structure, and so averages both structures with a high degree of thermal agitation. The more symmetrical average structure is shown in the middle of Fig. 9. The enhanced symmetry is the result of the averaging process, and is typical of the high-temperature form resulting from any disordering transformation.

*Interchange disorder.* In the interchange of atoms, such as  $A$  and  $B$  in a structure, the new configuration may be different in the first coordination, or the same in the first coordination and different in the second coordination. In either event there is an energy difference. A variation of this occurs when  $A$  is an atom and  $B$  is an unoccupied void or hole. Another variation occurs if several atoms are joined in a relatively rigid group, such as  $\text{CO}_3$ ; in this case a partial rotation of the group may cause the oxygens to interchange with holes so that the whole group falls back into a new set of interstices. All these are examples of various kinds of interchange disorder. In some cases there is a change of first coordination, in others there is no change in the first coordination, but a change of the second coordination is involved.

### Relation between thermodynamics and structure in pressure-dependent transformations

When the pressure is not negligible, the relative stability of different phases may be judged by their Gibbs free energies

$$G = E - TS + PV. \quad (4)$$

For a stable collection of phases, this quantity must be a minimum. At a transition, two phases, 1 and 2, have the same free energy, so that

$$\begin{aligned} G_2 - G_1 &= 0 \\ &= (E_2 - E_1) - (TS_2 - TS_1) + (PV_2 - PV_1) \\ &= \Delta E - T \Delta S + P \Delta V. \end{aligned} \quad (5)$$

Now consider these two phases at the transition point. Here  $T$  and  $P$  are constant. The phase produced by crossing the pressure boundary from low pressure to high pressure must have the smaller volume, because of Le Chatelier's principle. In order to have (5) remain zero, the energy or entropy or both must vary in accordance with the following scheme:

$$0 = \Delta E \uparrow - T \Delta S \downarrow + P \Delta V \downarrow. \quad (6)$$

That is, the decrease in volume must be compensated by an increase in internal energy or a decrease in entropy, or some compensating combination of these two.

Thus, at the phase boundary (that is, during the transition) there is an interplay between volume, internal energy, and entropy. Since a change in internal energy and entropy have structural interpretations, it should be possible to follow them in known transformations. An increase in internal energy, unlike that noted for increasing temperature, should be consistent with decreasing volume, specifically, the coordination number of one or more atoms should increase. In other words, the structure is pressed into higher coordination, either of the primary or secondary coordination. The decrease in entropy may be expected to be expressed, at least in part, by less disorder.

In the following pages, a few examples of compounds known to undergo pressure transitions, and in which the structures of both high-pressure and low-pressure forms are known, are examined.



### Examples of changes of structure with pressure

**Simple cases.** The structural changes of some rather uncomplicated cases will first be examined. The general characteristics of the transformations follow those discussed under temperature-dependent transformations.

*Calcite-aragonite.* Calcite changes to aragonite with increasing pressure. The phase diagram as a function of both pressure and temperature has been investigated by MACDONALD [7] and by JAMIESON [17]. Structurally the transformation is a reconstructive one of the first coordination, and is concerned with increasing the coordination of calcium from 6 to 9 with increasing pressure. The reconstructive nature of the transformation necessarily requires it to be sluggish.

*Graphite-diamond.* The transformation from graphite to diamond has recently been accomplished [18]. The transformation is also a reconstructive one of the first coordination, concerned with the increase in the coordination of carbon from 3 to 4.

*Potassium iodide.* JAMIESON [17] has shown that KI transforms from an NaCl-type structure to a CsCl-type structure at high pressures. As noted earlier, this transformation is a dilatational first-coordination type. Structurally there is a change from 6 : 6 coordination to 8 : 8 coordination. The transformation is so rapid that it was used by JAMIESON to calibrate his instrumentation.

*Quartz-coesite.* MACDONALD [19] has shown that quartz changes to coesite at high pressures. ZOLTAI and BUEGER [20] have shown that in coesite the silicon has tetrahedral coordination, as in quartz, and that the two differ [21] by their secondary coordination. With increasing pressure the silicon undergoes an increase of secondary coordination. This transformation is therefore a reconstructive one of secondary coordination, and hence sluggish.

*High-low quartz.* GIBSON [22] showed that increasing pressure lowers the high-low quartz transformation. This is equivalent to saying that, at the transformation point, pressure produces low-temperature quartz from high-temperature quartz. This transformation is thus one of decreasing disorder, and therefore decreasing entropy.

*Potassium feldspar.* It is interesting to examine the structures proposed for microcline, orthoclase, and sanadine. All are essentially  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , whose large interstices are stuffed with K atoms. The structures as published [23, 24, 25], however, appear to differ by the amount of disorder among the Al and Si positions. There are four sites for Al and 3Si. In the different forms, these sites differ according to the amount of disorder in each of these. This is indicated in Table 4. It will be seen that all sites of sanadine contain Al and Si at random; that is, each site is disordered. In orthoclase, this occurs only in sites 1 and 2, while sites 3 and 4 are occupied only by Si. In microcline, Al occurs in site 2, while Si occurs in sites 1, 3 and 4. Thus sanadine is fully disordered, orthoclase partly disordered, and microcline is fully ordered in respect to the Si-Al sites. This is in harmony with the pressure

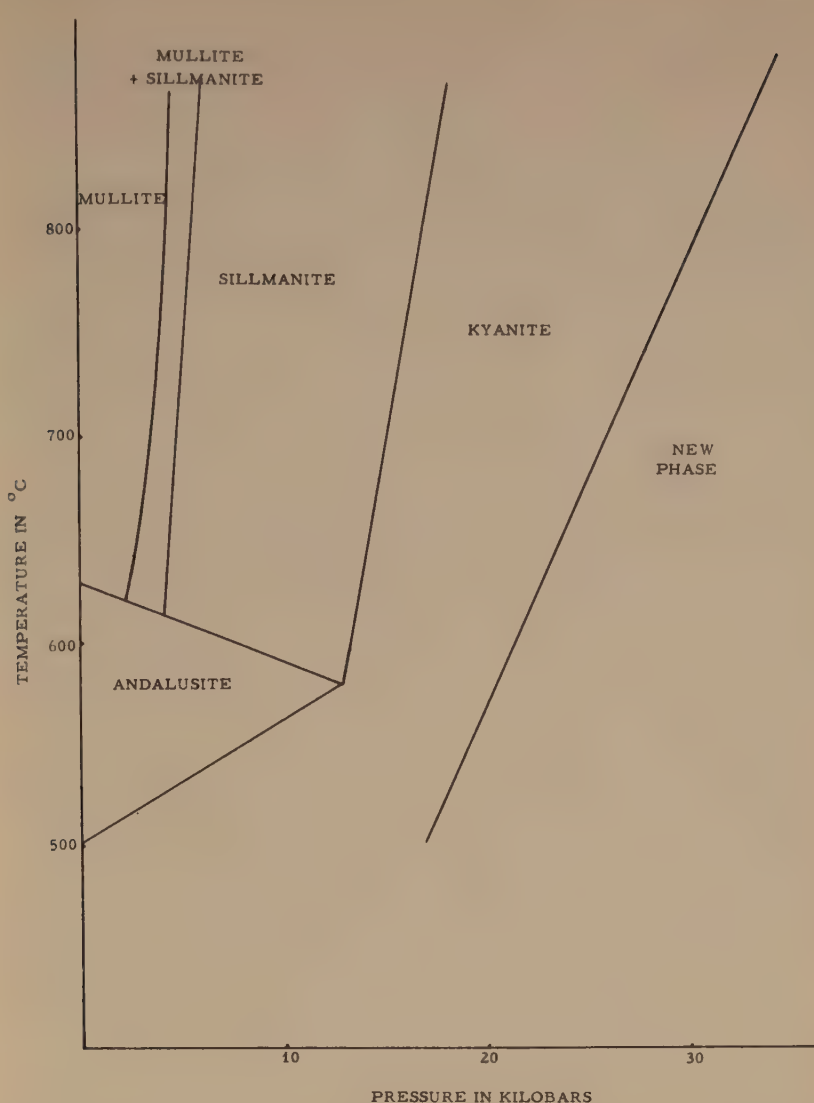


Fig. 10. Approximate phase fields for some aluminum silicates (kindly supplied by Prof. G. KENNEDY).

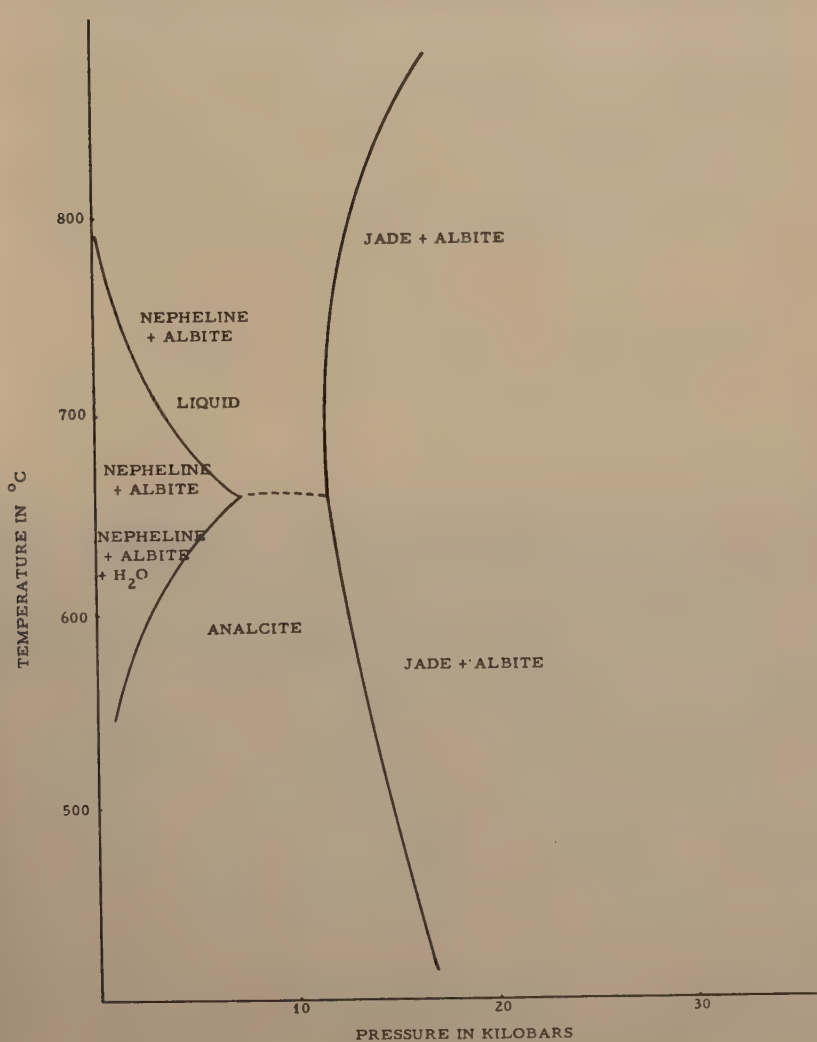


Fig. 11. Approximate phase fields for some calcium aluminum silicates (kindly supplied by Prof. G. KENNEDY).

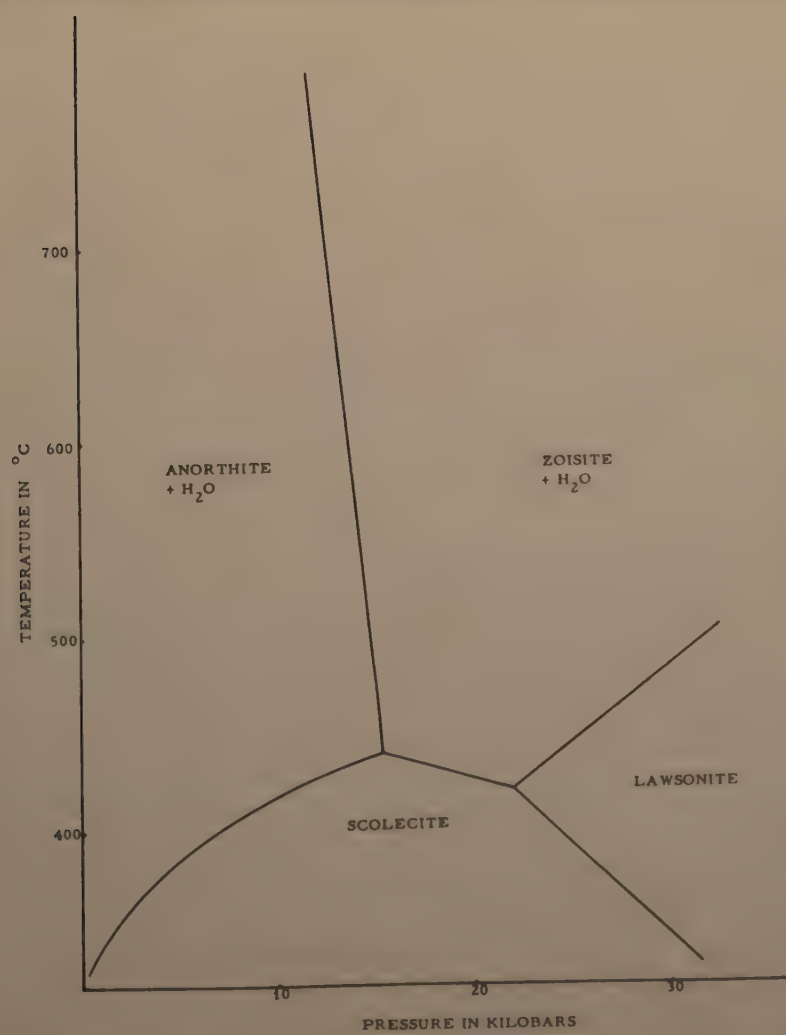


Fig. 12. Approximate phase fields for some sodium aluminum silicates (kindly supplied by Prof. G. KENNEDY).





occurrence of these minerals. Sanadine occurs typically in lavas (that is, at low pressures), orthoclase and microcline in pegmatites, deep-seated intrusives and metamorphic rocks (that is, at higher pressures).

Table 4. The Al, Si disorder in the potash feldspars.

Mineral	Kinds of atoms located in tetrahedrons number			
	1	2	3	4
Microcline .....	Si	Al	Si	Si
Orthoclase .....	Al + Si	Al + Si	Si	Si
Sanadine .....	Al + Si	Al + Si	Al + Si	Al + Si

**More complicated cases.** The examples of pressure transitions just discussed are essentially cases of pure polymorphism. In the following pages some related compounds which are formed at different pressures are compared. These are not all polymorphs, but at least have similar compositions. The data for these have come from pressure experiments with the "simple squeezer" [26], and are mostly taken from the laboratory of Prof. GEORGE KENNEDY of the Geophysical Institute, where I was privileged to visit recently.

*The aluminium silicates.* Figure 10 shows the pressure-temperature fields of andalusite, mullite, sillimanite, and kyanite, according to KENNEDY [27]. A substantially equivalent diagram is given by CLARK, ROBERTSON and BIRCH [28]. Table 5 shows the density, composition and a representation of the structure of these minerals. In the structure column, the number above an atom indicates its coordination, and the brackets indicate that the included atoms are in disorder. Comparison of Fig. 10 and Table 5 shows that with increasing pressure, the coordination number increases along a lower horizontal line in the series andalusite, kyanite. The disorder increases in the increasing pressure series mullite, sillimanite.

Table 5. Some relations among the aluminium silicates.

Mineral	Density	Composition	Structure
Kyanite .....	3.6 g/cc	$\text{Al}_2\text{SiO}_5$	6 6 4 Al Al Si O <sub>5</sub>
Sillimanite ....	3.24	$\text{Al}_2\text{SiO}_5$	6 4 4 Al Al Si O <sub>5</sub>
Andalusite ....	3.15	$\text{Al}_2\text{SiO}_5$	6 5 4 Al Al Si O <sub>5</sub>
Mullite .....	3.156	$\text{Al}_{2\frac{1}{4}}\text{Si}_{\frac{3}{4}}\text{O}_{4\frac{7}{8}}$	6 4 Al [Al <sub>1<sub>4</sub></sub> Si <sub>3<sub>4</sub></sub> ] O <sub>4<sub>8</sub></sub>

*The calcium aluminium silicates.* The temperature-pressure fields of some calcium aluminium silicates, according to KENNEDY [29], are shown in Fig. 11. The densities, compositions, and structural representation are given in Table 6. Comparison of Fig. 11 and Table 6 shows that with increasing pressure along a high horizontal line through the series anorthite, zoisite, lawsonite, the coordination of Al increases from 4 to 6, and the coordination of calcium possibly increases. The same is true along a lower horizontal line through the series anorthite, scolecite, lawsonite.

Table 6. Some relations among the calcium silicates.

Mineral	Density	Composition	Structure
Lawsonite	3.05 g/cc <sup>3</sup>	$\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$	5      6      4 Ca $\text{Al}_2$ $\text{Si}_2$ $\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Zoisite	3.3	$\text{HCaAl}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}_2$	6—8      6      4 HCa $\text{Al}_3$ $\text{Si}_3$ $\text{O}_{13}$
Scolecite	2.2	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})\text{H}_2\text{O}$	7      4      4 Ca $\text{Al}_2$ $\text{Si}_3$ $\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Anorthite	2.76	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	5+3, 4+4      4      4 Ca $\text{Al}_2$ $\text{Si}_2$ $\text{O}_8$

*The sodium aluminium silicates.* The temperature-pressure fields for some sodium aluminium silicates according to KENNEDY [30], are shown in Fig. 12. The densities, compositions, and structural representations are shown in Table 7. Comparison of Fig. 12 and Table 7 shows that along a high horizontal line, nepheline gives way to jade with increasing pressure. Table 7 shows that this is accompanied by a change from 4-coordinated to 6-coordinated aluminium, and a change in disorder of  $\frac{3}{4}$  of the Al, Si to complete order. Along a lower horizontal line, analcite gives way to jade + albite. Table 7 shows that this corresponds to an increase from 4 to 6 for Al, and an ordering of Si, Al.

Table 7. Some relations among the sodium aluminium silicates.

Mineral	Density	Composition	Structure
Jade	3.4	$\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$	8      6      4 Na Al $\text{Si}_2$ $\text{O}_6$
Albite	2.6	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	7      4 Na [Al $\text{Si}_3$ ] $\text{O}_8$
Nepheline	2.6	$\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$	9      7      4      4      4 Na $\text{Na}_3$ Al Si [Al $\text{Si}_3$ ] $\text{O}_{16}$
Analcite	2.3	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\text{H}_2\text{O}$	8      4 Na [Al $\text{Si}_2$ ] $\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

## Literature

- [1] BARTH, TOM F. W.: Optical properties of mixed crystals. — *Am. J. Sci.* **19** (1930), 135—146, especially 140.
- [2] FENNER, C. N.: The stability relations of the silica minerals. — *Am. J. Sci.* **36** (1913), 331—384.
- [3] BUERGER, M. J., and LUKESH, J.: The tridymite problem. — *Science* **95** (1942), 20—21.
- [4] BARTH, TOM F. W., and KRALHEIM, A.: Christiansenite, a solid solution of nepheline and tridymite. — *Norske Videnskaps-Akademi i Oslo*, No. 22 (1944), 3—9.
- [5] BOWEN, N. L.: The binary system:  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (nepheline, carnegieite) —  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite). — *Am. J. Sci.* **33** (1912), 551—573.
- [6] BUERGER, M. J.: The silica framework crystals and their stability fields. — *Z. Krist.* **90** (1935), 186—192.
- [7] MACDONALD, G. J. F.: Experimental determination of calcite-aragonite equilibrium relations at elevated temperatures and pressures. — *Am. Mineral.* **41** (1956), 744—756.
- [8] BAUMHAUER, H.: Über die Kristalle des Carborundums. — *Z. Krist.* **50** (1912), 33—39.
- [9] MITCHELL, R. S.: A correlation between theoretical screw dislocations and the known polytypes of silicon carbide. — *Z. Krist.* **109** (1957), 1—28.
- [10] FRANK, F. C.: The growth of carborundum; dislocation and polytypism. — *Philos. Mag.* **42** (1951), 1014—1021.
- [11] BUERGER, M. J.: The role of temperature in mineralogy. — *Am. Miner.* **33** (1948), 101—121.
- [12] — Crystallographic aspects of phase transformations. (Chapter 6 of “Phase transformations in solids”, John Wiley and Sons, New York, 1951) 183—211.
- [13] — Precipitation of segregate phases from solid solutions. — (Proc. International Symposium on the reactivity of solids, Gothenberg, 1952) 225—235.
- [14] — Disorder in crystals of non-metals. — *An. da Acad. Bras. de Ciencias* **21** (1949), 245—266.
- [15] SHIRANE, G., JONA, F. and PEPINSKY, R.: Some aspects of ferroelectricity. — *Proc. I. R. E.* **43** (1955), 1738—1793, especially 1762—1768.
- [16] SLATER, J. C.: Theory of the transition of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . — *J. Chem. Phys.* **9** (1941), 16—33.
- [17] JAMIESON, J. C.: Introductory studies of high-pressure polymorphism to 24,000 bars by x-ray diffraction with some comments on calcite II. — *J. Geol.* **65** (1957), 334—343.
- [18] BOVENKERK, H. P., BUNDY, F. P., HALL, H. T., STRONG, H. M., and WENTORF, Jr., R. H.: Preparation of diamond. — *Nature* **184** (1959), 1094—1098.
- [19] MACDONALD, G. J. F.: Quartz-coesite stability relations at high temperatures and pressures. — *Am. J. Sci.* **254** (1956), 713—721.
- [20] ZOLTAI, T., and BUERGER, M. J.: The crystal structure of coesite, the dense, high-pressure form of silica. — *Z. Krist.* **111** (1959), 126—141.
- [21] — — The relative energies of rings of tetrahedra. — *Z. Krist.* **114** (1960), 1—8.
- [22] GIBSON, R. E.: The influence of pressure on the high-low inversion of quartz. — *J. Phys. Chem.* **32** (1928), 1197—1205.
- [23] TAYLOR, W. H.: The structure of sanadine and other feldspars. — *Z. Krist.* **85** (1933), 425—442.
- [24] CHAO, S. H., HARGREAVES, A. and TAYLOR, W. H.: The structure of orthoclase. — *Min. Mag.* **25** (1940), 498—512.



- [25] BAILEY, S. W., and TAYLOR, W. H.: The structure of a triclinic potassium feldspar.  
— *Acta Cryst.* **8** (1955), 621—632.
  - [26] GRIGGS, D. T., and KENNEDY, G. C.: A simple apparatus for high pressures and temperatures. — *Am. J. Sci.* **254** (1956), 722—735.
  - [27] KENNEDY, G. C.: Personal communication.
  - [28] CLARK, JR., S. P., ROBERTSON, E. C., and BIRCH, F.: Experimental determination of kyanite-sillimanite equilibrium relations at high temperatures and pressures.  
— *Am. J. Sci.* **255** (1957), 628—640.
  - [29] KENNEDY, G. C.: Personal communication.
  - [30] — Personal communication.
-

# Referate zu den Einzelvorträgen

## Gruppe: Mineralogie und Kristallographie

TH. G. SAHAMA (Helsinki/Finnland): **Mineralogie des Nephelin-Kalsilit-Systems.**

Das System  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , das im folgenden einfach als Nephelin-Kalsilit-System bezeichnet wird, scheint hinsichtlich der Anzahl der vorhandenen Phasen sowie deren gegenseitigen Verhältnissen komplizierter zu sein als das entsprechende System  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  und ist vorläufig weniger bekannt. Die bisher bekannten Phasen sind die folgenden\*):

Hoch-Kalsilit (hier als Orthokalsilit bezeichnet). Rhombisch.  $a_0 = 9,06$ ,  $b_0 = 15,69$ ,  $c_0 = 8,56$ . Nur synthetisch [1] [2] [3].

d-Kalsilit (gewöhnlicher ungeordneter Kalsilit). Hexagonal.  $a_0 = 5,15 \sim$ ,  $c_0 = 8,68 \sim$ . Kristallstruktur (4). Fundorte: Bunyaruguru [5] [6] [7] [8] etc., Katunga [7] [9], San Venanzo [10] [11], Nyiragongo [12] [13] [14] [15]. Auch synthetisch [13] [16].

o-Kalsilit (geordneter Kalsilit). Hexagonal.  $a_0 = 8,9$  ( $= \sqrt{3} \cdot 5,15$ ),  $c_0 = 8,68 \sim$ . a-Achse von derjenigen des d-Kalsilits  $30^\circ$  um die c-Achse gedreht. Fundort: Nyiragongo (17). Nicht synthetisch.

Sub-potassischer Hoch-Nephelin. Rhombisch [2], hexagonal [18].  $a_0 = 9,97$ ,  $c_0 = 8,36$  [18];  $a_0 = 10$ ,  $b_0 = 17,3$ ,  $c_0 = 8,4$  [2]. Synthetisch [2] [18] [19].

Sub-potassischer Tief-Nephelin. Hexagonal.  $a_0 = 9,98$ ,  $c_0 = 8,33$ . Fundort: Monte Somma [18]. Synthetisch [2] [18] [19].

Mediopotassischer Nephelin (bis 25 Mol.-%  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Hexagonal.  $a_0 = 9,97$ — $10,02$ ,  $c_0 = 8,35$ — $8,38$ . Vorkommen: Tiefengesteine und Vulkanite [20] etc. Synthetisch [2] [18] [21].

Perpotassischer Nephelin (25 — ca. 70 Mol.-%  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Hexagonal.  $a_0 = 10,02$  bis  $10,25$ ,  $c_0 = 8,38$ — $8,50$ . Vorkommen: Vulkanite [20], speziell Nyiragongo [14] [15] [21]. Synthetisch [2] [18] [21].

Trikalsilit (Zusammensetzung ca. 70 Mol.-%  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Hexagonal.  $a_0 = 15,35$  ( $\sim 3 \cdot 5,15$ ),  $c_0 = 8,54$ . Fundort: Nyiragongo [22]. Nicht synthetisch.

Tetrakalsilit. Hexagonal.  $a_0 = 20,46$  ( $\sim 4 \cdot 5,15$ ),  $c_0 = 8,53$ . Fundort: Nyiragongo [14]. Synthetisch [2].

Normaler Kaliophilit. Hexagonal.  $a_0 = 26,93$ ,  $c_0 = 8,52$ . Fundort: Monte Somma [2] etc.

Anomaler Kaliophilit. Hexagonal. Gitterdimensionen wie vorher. Reflexe mit  $k = 3n$  sind diffus und deuten auf eine gewisse Unordnung des Gitters hin. Fundort: Albano [2] [23].

Synthetischer Kaliophilit. Hexagonal.  $a_0 = 5,18$ ,  $c_0 = 8,56$ . Nur synthetisch [2].

$\text{O}_2$ -Phase (Zusammensetzung um 80 Mol.-%  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Rhombisch.  $a_0 = 8,89$ ,  $b_0 = 10,47$ ,  $c_0 = 8,55$ . Nur Pulverdiagramm bekannt, keine Einzelkristalle. Nur synthetisch [2].

Hoch- (cubisch,  $a_0 = 7,33$ ) und Tief-Carnegieit. Altbekannt.

Kristallstruktur von Nephelin [24] [25]; Existenz von strukturellen Sub-Phasen wahrscheinlich [18]; Ordnung-Unordnung Transformation möglich.

Entmischungsstruktur von Nephelin-Kalsilit: an synthetischem Material röntgenographisch [26] und optisch [27]; an natürlichem Material aus Nyiragongo [12] [14] [15].

Mikroskopische Methode zur Unterscheidung zwischen Nephelin und Kalsilit: optisch durch Ätzung mit alkoholischer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [27], röntgenmikroskopisch mit V-Strahlung (wird vom Verf. in C.R. Soc. géol. Finlande veröffentlicht).

Die Literaturzusammenstellung macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

\*) Die Gitterdimensionen wurden bis auf die zweite Dezimale abgerundet. Angaben in Ångström-Einheiten.

## Literatur

- [1] BANNISTER, F. A. u. HEY, M. H.: Min. Mag. **26**, 218, 1942.
- [2] SMITH, J. V. u. TUTTLE, O. F.: Amer. Sci. **255**, 282, 1957.
- [3] KUNZE, G.: Heidelberger Beitr. Min. Petr. **4**, 99, 1954.
- [4] CLARINGBULL, G. F. u. BANNISTER, F. A.: Acta Cryst. **1**, 42, 1948.
- [5] HOLMES, A.: Min. Mag. **26**, 197, 1942.
- [6] SAHAMA, TH. G.: C.R. Soc. géol. Finlande, No. 27, 21, 1954.
- [7] HOLMES, A.: Am. Min. **35**, 772, 1950.
- [8] COMBE, A. D. u. HOLMES, A.: Trans. Roy. Soc. Edinburgh, **LXI**, P. II, No. 14, 1945.
- [9] NEUVONEN, K. J.: C.R. Soc. géol. Finlande, No. 29, 1, 1956.
- [10] HOLMES, A.: Geol. Mag., **LXXIX**, 225, 1942.
- [11] BANNISTER, F. A. u. SAHAMA, TH. G.: Min. Mag. **30**, 46, 1953.
- [12] SAHAMA, TH. G.: Ann. Acad. Sci. Fenn., A III, No. 36, 1953.
- [13] SAHAMA, TH. G., NEUVONEN, K. J. u. HYTÖNEN, KAI: Min. Mag. **31**, 234, 1956.
- [14] SAHAMA, TH. G.: J. Geol. **65**, 515, 1957.
- [15] —, J. Petrology **1**, 146, 1960.
- [16] RIGBY, G. R. u. RICHARDSON, H. M.: Min. Mag. **28**, 75, 1947.
- [17] SMITH, J. V. u. SAHAMA, TH. G.: Am. Min. **42**, 287, 1957.
- [18] DONNAY, G., SCHAIRER, J. F. u. DONNAY, J. D. H.: Min. Mag. **32**, 245, 1959.
- [19] HAMILTON, D. L. u. MACKENZIE, W. S.: J. Petrology **1**, 56, 1960.
- [20] MIYASHIRO, A.: Geochim. Cosmochim. Acta **1**, 278, 1951.
- [21] SMITH, J. V. u. SAHAMA, TH. G.: Min. Mag. **30**, 226, 1954.
- [22] SAHAMA, TH. G. u. SMITH, J. V.: Am. Min. **42**, 286, 1957.
- [23] TILLEY, C. E. u. HENRY, N. F. M.: Min. Mag. **30**, 39, 1953.
- [24] BUERGER, M. J., KLEIN, G. E. u. DONNAY, G.: Am. Min. **39**, 805, 1954.
- [25] HAHN, TH. u. BUERGER, M. J.: Z. Krist. **106**, 308, 1955.
- [26] TUTTLE, O. F. u. SMITH, J. V.: Amer. J. Sci. **256**, 571, 1958.
- [27] TROJER, F.: Radex-Rundschau, H. 4/5, 189, 1956.

## Diskussionsbemerkungen

TROJER: Diskusförmige Nephelinentmischungen ließen sich auch in abgekühlten Kalsilitmischkristallen feststellen, die sich in Schamottesteinen von Siemens-Martin-Öfen-Gitterkammern unter Aufnahme von Alkalidämpfen bei Temperaturen um etwa 1200°C bildeten. Man konnte dies in Anschliffen an Hand des Reflexionsvermögens natürlich nicht erkennen. Sehr schön traten diese Entmischungen nach Atzung des Kalsilites mittels alkoh. Schwefelsäure hervor, da Nephelin damit nicht ätzbar ist.

SEIFERT: 1. Sind für die  $O_2$ -Phase des Kaliophilits die Gitterkonstanten nur aus Pulveraufnahmen bestimmt, was bei so niedriger Symmetrie immer etwas bedenklich ist? 2. Was bedeutet der Knick in der Kurve für a im Diagramm  $NaAlSiO_4$ - $KAlSiO_4$ ?

Ferner: LAVES, LIEBAU

## S. MATTHES (Würzburg): Pyralispsithesen unter relativ niedrigen Drucken.

Die Syntheseveruche gingen von hydrostatischen Drucken ( $pH_2O$ ,  $pH_2O + CO_2$ ,  $p_{Ar}$ ) zwischen 50 und 1500 at aus, wobei Drucke von 200 at an abwärts durch zunehmende Keimbildungsschwierigkeiten auf die Entstehung von Granat ungünstig einwirkten.

Die untere Temperaturgrenze lag bei der reinen Spessartinkomponente für Drucke zwischen ~200 und 1500 at bei  $t \sim 410^\circ C$  und hob sich bei Spessartin-Almandin-Mischkristallen mit zunehmendem Almandineinbau von  $t \sim 410^\circ C$  (Spess<sub>90</sub>Alm<sub>10</sub>) auf  $t \sim 500^\circ C$  (Spess<sub>50</sub>Alm<sub>50</sub>) nicht unbeträchtlich an. Schwach pyrophaltiger Spessartin aus einem Reaktionsgemisch mit dem Verhältnis  $Mn_{90}Mg_{10}$  konnte bereits bei einer Temperatur zwischen 390 und 400°C erhalten werden. Bei der Höhe einer Temperatur von  $t \sim 800^\circ C$  war unter den aufgewendeten Drucken die obere Bildungsgrenze (bzw. Zerfallstemperatur) für alle hier zur Synthese gelangten Granatzusammensetzungen noch nicht erreicht.



Als reine Granatkomponente des Pyralspitsystems war ausschließlich Spessartin zur Kristallisation gelangt, nicht aber Almandin und Pyrop. An Mischkristallen wurden solche von Spessartin-Almandin bis zu maximalen Almandingehalten der Zusammensetzung  $\text{Spess}_{30}\text{Alm}_{70}$  erhalten. Diese Mischkristalle (wie auch die reine Spessartinkomponente) waren in der Lage, etwa innerhalb der Grenzen des Befundes an natürlichen Mineralkristallen bis zu maximal 15 % Pyropkomponente (und darüber hinaus auch noch zusätzlich bis zu etwa 20 % Grossularkomponente) aufzunehmen. Die unter 700°C erhaltenen Granate wiesen nach niedrigeren Bildungstemperaturen hin einen zunehmenden „Wasser“einbau als Hydrospeessartinkomponente auf.

Einigen wichtigen Beziehungen zwischen dem Mn/Fe/Mg-Verhältnis im ausgehenden Reaktionsgemisch und der Entstehung eines Pyralspitgranaten bzw. dessen jeweiliger Zusammensetzung war nachgegangen worden.

Dieselben pt-Bedingungen, die zu einer Synthese von spessartin-almandin-betonten Granaten geführt hatten, lösten an natürlichen pyrop-almandin-betonten Granaten bei längerer Versuchsdauer Umwandlungsvorgänge aus, so Chloritisierung an einem Eklogitgranat bei  $t = 650^\circ/\text{pH}_2\text{O} = 1000 \text{ at.}$  Unter denselben Bedingungen verhielt sich ein spessartin-almandinbetonter Granat aus einem Pegmatit mit Neubildung von stärker spessartinbetontem Granat und relativ  $\text{Fe}^{++}$ -reicherem Cordierit nicht gleichartig.

Die ausführliche Veröffentlichung erscheint in *Geochim. et Cosmochim. Acta*.

#### Diskussionsbemerkung:

KORDES: Über welche Zeiten mußten Sie Ihre Versuche ausdehnen, um erkennbare Granat-Kristalle zu erhalten? Sind bei Ihren Synthesen etwa die Gleichgewichtsverhältnisse erreicht worden?

MATTHES: Die kürzeste hier zur Durchführung gelangte Versuchsdauer von 3 Stunden hatte bei 600°C/1000 at Wasserdruk in einem Versuchsraum von 35 bis 30 %  $\text{H}_2\text{O}$  bereits zu einer Auskristallisation von ca. 30 % (bezogen auf die Ausgangssubstanz) Spessartinkriställchen von 3 bis 10  $\mu$  Ø geführt.

Die für die Gleichgewichtseinstellung benötigte Zeit war unterschiedlich und mußte jeweils fallweise festgelegt werden. Das Reaktionsgleichgewicht im Hinblick auf eine Granatbildung war im wesentlichen — je nach den Temperaturbedingungen, den Ausgangssubstanzen und insbesondere nach der Höhe des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehaltes im Reaktionsraum — bei einer Versuchsdauer zwischen 5 und 21 Tagen erreicht. Versuchszeiten bis zu 2 Monaten hatten weder qualitativ noch quantitativ zu veränderten Ergebnissen geführt.

H. BUDZINSKI (Jena): **Zum Problem der wäßrigen Bildung von Dolomit.** (Mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle im Text.)

Die Frage nach den Bildungsbedingungen von Dolomit und nach der Entstehung der weitverbreiteten Dolomitgesteine beschäftigte seit den Zeiten LEOPOLD VON BUCH's Mineralogen und Geologen, ohne bisher eine eindeutige Beantwortung zu erfahren. Die wiederholt postulierte wäßrige Bildung des Doppelsalzes wurde experimentell im wesentlichen durch Anwendung zweier Methoden zu beweisen versucht, durch Darstellungsverfahren und durch Löslichkeitsbestimmungen. Sorgfältige Experimente, Dolomit durch Eindampfen wäßriger Lösungen von Calcium- und Magnesiumbicarbonat zu synthetisieren, führten u.a. GORUP-BESANEZ [4] 1872 und HOPPE-SEILER [6] 1875 aus. Wiederholt wurden die Eindampfungsversuche von LEITMEIER [16 -17] 1912. Die genannten Forscher kamen zu dem gleichen Ergebnis: aus reinen Lösungen der Bicarbonate kommt kein Dolomit zur Abscheidung.

LEITMEIER [16] schreibt 1912 in seinem Artikel „Dolomit“ in „DOELTER's Handbuch der Mineralchemie“, Band I auf Seite 395: „LEITMEIER hat auch so ähnlich wie GORUP-BESANEZ [4] mit Kohlensäure gesättigte Lösungen von Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat vermischt und bei Temperaturen von 0—100° verdunsten lassen, stets aber nur Calciumcarbonat in Form von Calcit bzw. Aragonit (zuerst auskristallisierend) und dann  $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (als Mineral Nesquehonit), niemals aber Dolomit erhalten.“

Später gesellten sich eine Reihe von Untersuchungen hinzu, die Bildungsumstände des Dolomites durch Aufklärung der Löslichkeitsverhältnisse der Calcium- und Magnesiumcarbonate festzustellen. Hier sind besonders die Arbeiten von MITSCHELL [19] 1923, BÄR [1] 1932, HALLA [5] 1936, WATTENBERG und TIMMERMAN [22] 1938 und JANATJEWA [7—13] 1949—1957 zu nennen.

Die Werte über die Löslichkeit von Dolomit von MITSCHELL [19], durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt, sind ungenau und werden nicht berücksichtigt. Die Untersuchungen von BÄR [1], HALLA [5] und JANATJEWA [7—13] stimmen in den Grundzügen überein. Es werden hier nur die Daten von JANATJEWA [7—13] diskutiert.

Tabelle 1. Die Löslichkeit im System  $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$  bei verschiedenen Temperaturen und Kohlensäuredrucken nach JANATJEWA

	Temperatur	Millimol in 1000 g Lös.		p <sub>H</sub> der Lösung	feste Phasen	
		Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
PCO <sub>2</sub> ~ 1 atm.						
1	0°	{	15.08	—	—	Calcit
2			13.64	1.32	—	Calcit + Dolomit
3			5.34	5.40	—	Dolomit
4			3.40	12.27	—	Dolomit + Magnesit
5			—	22.52	—	Magnesit
6	25°	{	8.98	—	—	Calcit
7			8.10	1.18	5.8	Calcit + Dolomit
8			3.21	3.28	5.7	Dolomit
9			2.50	11.26	6.0	Dolomit + Magnesit
10			—	16.50	—	Magnesit
11	55°	{	6.09	—	—	Calcit
12			4.23	2.17	6.69	Calcit + Dolomit
13			3.00	3.08	—	Dolomit
14			2.15	7.39	6.92	Dolomit + Magnesit
15			—	15.59	—	Magnesit
16	70°	{	3.45	—	7.66	Calcit
17			2.03	2.55	7.82	Dolomit + Calcit
18			1.55	5.89	7.84	Dolomit + Magnesit
PCO <sub>2</sub> ~ 0.0012 atm.						
19	25°	{	0.81	—	—	Calcit
20			0.39	0.94	7.76	Calcit + Dolomit
21			0.40	1.02	7.78	Dolomit + Calcit
22			0.32	1.20	7.87	Dolomit + Magnesit
23			—	1.65	—	Magnesit

Die Tabelle enthält Löslichkeitsdaten im System  $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$  bei verschiedenen Temperaturen und  $\text{CO}_2$ -Partialdrucken nach der neueren, sehr umfassenden Bearbeitung von JANATJEWA.

In Abb. 1 sind die Verhältnisse graphisch dargestellt. Nach den Angaben von JANATJEWA treten nur die Verbindungen Calcit, Dolomit und Magnesit auf, und die ausgezogenen Kurven entsprechen den Kristallisationsbahnen dieser Carbonate. Dolomit müßte sich demnach unter den angegebenen Bedingungen bilden.

Also widersprechen sich die Ergebnisse der beiden Methoden.

Die Befunde der mehrfach wiederholten Experimente sind kaum anzuzweifeln. Das Mißlingen, Dolomit unter den genannten Bedingungen darzustellen, führt zu dem Schluß, daß die Diskrepanz durch unzulässige Voraussetzungen bei der Auswertung der Löslichkeitsdaten oder durch eine unrichtige Interpretation derselben hervorgerufen wird.

Eine erneute Bearbeitung der entsprechenden Literatur ergab, daß von einigen der genannten Wissenschaftler unexakte Anschauungen über den Auflösungsvorgang,

speziell von Doppelsalzen, entwickelt werden. BÄR [1], HALLA [5] und JANATJEWA [7–13] verstehen den Begriff der inkongruenten Löslichkeit so, daß beim Auflösen eines Doppelsalzes eine Komponente bevorzugt herausgelöst wird.

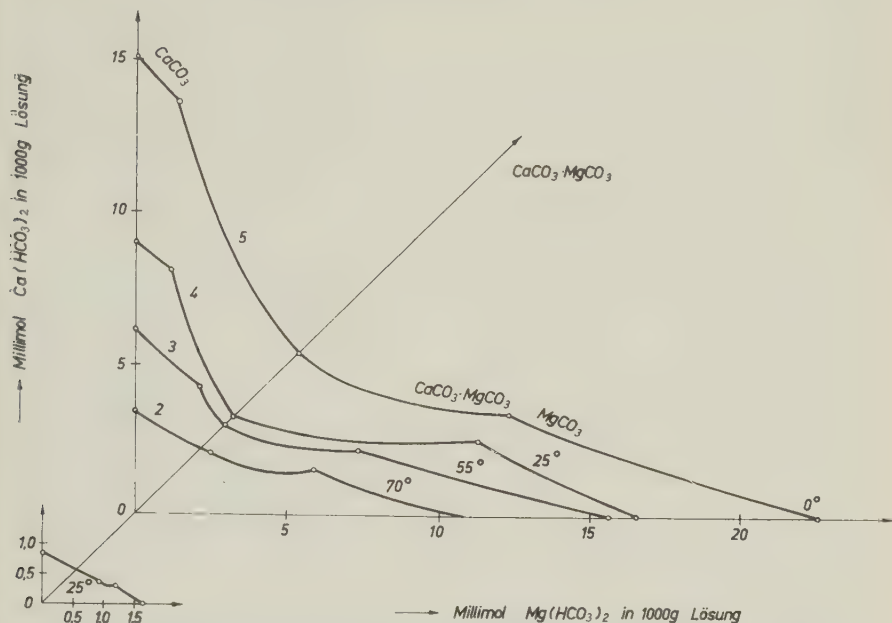


Abb. 1. Löslichkeitsdiagramm im System  $\text{CaCO}_3$  —  $\text{MgCO}_3$  —  $\text{CO}_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$  nach JANATJEWA.

So schreibt BÄR [1] 1932: „Wichtig für das Folgende erschien mir eine Literaturnotiz, die aussagte, daß nach einer gewissen Zeit mehr  $\text{CaCO}_3$  als  $\text{MgCO}_3$  in Lösung gehen sollte. Danach wäre Dolomit inkongruent löslich.“ In derselben Arbeit führt er aus: „Die nach Versuchen gezeichnete Kurve deutet selbstverständlich an, daß sich in diesem Falle Dolomit nur inkongruent bilden könnte.“

Auch HALLA [5] 1936 überträgt den Begriff der Inkongruenz auf den Auflösungsvorgang. Bei der Beschreibung der Gleichgewichtseinstellung im System  $\text{CaCO}_3$  —  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  —  $\text{CO}_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$  wird ausgeführt, daß man nicht zu viel  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung zusetzen darf, „sonst könnte nämlich das selektive Herauslösen von  $\text{MgCO}_3$  allein aus dem Dolomit zu große Zeit beanspruchen.“

In den Arbeiten von JANATJEWA [7–13] über die Löslichkeit von Dolomit in Wasser und Salzlösungen wird ebenfalls wiederholt von inkongruenter Löslichkeit mit Zersetzung gesprochen.

Nach der klassischen Theorie der Löslichkeit von Doppelsalzen, wie sie besonders von VAN'T HOFF [20] und seinen Schülern [3, 18] und von BAKHUIS ROOZEBOM [2] geschaffen wurde, lösen sich Doppelsalze innerhalb ihres Bildungsintervalles entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung.

In Abb. 2 sind Isothermen im ternären System mit Doppelsalzbildung nach D'ANS gezeichnet. Die Figur zerfällt in 3 Felder, die Existenzfelder der Komponenten A und B und das Doppelsalzfeld AB.  $t_1$ — $t_4$  sind verschiedene Isothermen.

Beim Auflösen eines Doppelsalzes verschiebt sich die Konzentration längs der Geraden 0—AB. Innerhalb des Umwandlungsintervalles ist die Auflösung mit Erreichen der Kristallisationsbahn von B nicht beendet. Die Konzentration verändert

sich weiter längs dieser Geraden. Es interferiert hier der Vorgang der Auflösung mit einem zweiten Vorgang, dem der Abscheidung einer Komponente aus der Lösung. Es entsteht eine inkongruent gesättigte Lösung.

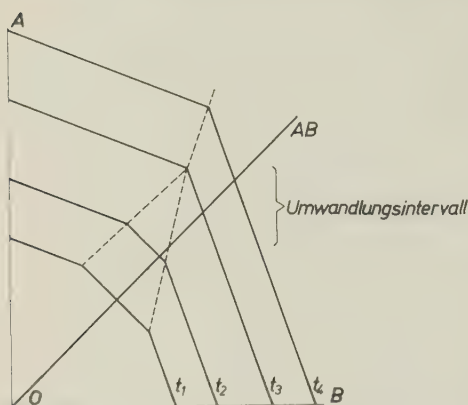


Abb. 2. Isothermen im ternären System mit Doppelsalzbildung nach D'Ans 1933.

lichem Druck und bei Temperaturen bis zu 100° niemals das wasserfreie, sondern stets ein wasserhaltiges Carbonat aus ..... Wasserfreies Carbonat bildet sich nur bei höheren Temperaturen und Drucken.“

Ohne Begründung nehmen BÄR [1], HALLA [5] und JANATJEWÄ [7—13] unter den Untersuchungsbedingungen Magnesit als stabil an. Sie machen über die Grenzen der Existenzgebiete von Magnesit, Nesquehonit und der basischen Magnesiumcarbonate keine Angaben.

WATTENBERG und TIMMERMAN [22] vertreten 1938 dagegen die Auffassung, daß das Tri- bzw. das Pentahydrat die stabilen Bodenkörper in wäßrigen Lösungen unter den hier betrachteten Bedingungen sind, ohne einen Beweis dafür anzutreten.

Gegenwärtig fehlt noch eine entsprechende Bearbeitung der Stabilitätsverhältnisse der Magnesiumcarbonate; die vergeblichen Darstellungsversuche von Dolomit und Magnesit aus reinen Bicarbonatlösungen sprechen jedoch gegen die Stabilität von Magnesit unter diesen Bedingungen.

Entbehren die von JANATJEWÄ in ihren Arbeiten [7—13] mitgeteilten Schlußfolgerungen über die Bildung von Magnesit der exakten Grundlage und werden den wahren Gegebenheiten nicht gerecht, so bleibt Dolomit unter den angegebenen Verhältnissen nach wie vor die am schwersten lösliche von den in Frage kommenden Verbindungen. Nach einem von VAN'T HOFF [21] 1899 aufgestellten Gesetz besitzt die stabile Modifikation die kleinere Löslichkeit und die kleinere Tension. Der Widerspruch zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden bleibt also bestehen.

Einen Weg zur Lösung des aufgezeigten Widerspruches weist der bei der Auswertung der Löslichkeitsbestimmungen bisher nicht entsprechend berücksichtigte Umstand, daß Carbonate Lösungsgleichgewichten starker und schwacher Elektrolyte angehören. Neben anderen untergeordneten Gleichgewichten bestimmen hier die Dissoziationsgleichgewichte der Kohlensäure mit entscheidend die Lösungsgleichgewichte. Diese schon lange bekannte Tatsache findet ihre Berücksichtigung in den Ausdrücken „Carbonat“ und „Bicarbonat“. Die vom Bodenkörper abgelösten Carbonationen treten mit Wasserstoffionen so lange zu Bicarbonationen zusammen, bis die Dissoziationsgleichgewichte unter Nachlösung von Kohlendioxyd aus dem Gasraum erreicht sind. Die Carbonate lösen sich auf unter Bildung inkongruent gesättigter Lösungen.

Weiter werden von BÄR [1], HALLA [5] und JANATJEWÄ [7—13] bei der Untersuchung der Lösungsgleichgewichte der Calcium- und Magnesiumcarbonate im Hinblick auf die Dolomitbildung unzulässige Voraussetzungen insofern gemacht, daß sie

- a) die wäßrigen Bildungsbedingungen für Magnesit als bekannt voraussetzen und
- b) Magnesit als das unter den angegebenen Bedingungen stabile Magnesiumcarbonat annehmen.

LEITMEIER [17] faßte 1916 die Ergebnisse der wäßrigen Darstellungsversuche von Magnesit zusammen: „Weit komplizierter als beim Calciumcarbonat liegen die Verhältnisse beim Magnesiumcarbonat. Aus Lösungen dieses Carbonats (bzw. des Bicarbonates) in kohlenensäurehaltigem Wasser kristallisiert bei gewöhn-



Für Lösungsgleichgewichte starker und schwacher Elektrolyte, wie im vorliegenden Falle, muß das Gesetz von VAN'T HOFF erweitert werden. Während für Salze starker Elektrolyte die Anionenkonzentration gleich der Kationenkonzentration gesetzt werden kann, und die Löslichkeit ein Maß für beide darstellt, gilt das für Carbonate nicht mehr. Als Maß wird hier das Ionenprodukt anstelle der Löslichkeit zu setzen sein.

Die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden wird durch die Nichtberücksichtigung der Carbonationenkonzentrationen bei der Auswertung der Löslichkeitsbestimmungen hervorgerufen. Die Konzentrationsangaben in Tab. I und Abb. I beziehen sich nur auf Kationen. Die gezeichneten Kurven können nicht als Kristallisationsbahnen oder Existenzfeldgrenzen angesprochen werden. Die Anwendung dieser Zahlen auf die Bildungsumstände von Dolomit und Magnesit führt daher notgedrungen zu falschen Angaben.

Auf der Erkenntnis aufbauend, daß die Dissoziationsgleichgewichte der Kohlensäure die Vorgänge in Carbonatlösungen wesentlich mitbestimmen, wurden 1959 orientierende Versuche unternommen, Dolomit aus Salzlösungen zu synthetisieren. Die Konzentrationen an Carbonat-, Magnesium- und Calciumionen, die in reinen Bicarbonatlösungen unter normalen Druck- und Temperaturverhältnissen nur in engen Grenzen verändert werden können, wurden durch Zugabe anderer Salze in einem weiten Bereich variiert.

Als Ausgangslösungen für die Dolomitdarstellung dienten stärker konzentrierte  $(Ca,Mg)Cl_2$ -Lösungen, wobei Wert darauf gelegt wurde, daß in allen Lösungen das Calcium-Magnesiumionenverhältnis stark zugunsten von Magnesiumionen verschoben war. Gefällt wurde mit mittelkonzentrierten Natriumcarbonatlösungen. Die anfangs gelartigen Niederschläge wurden nach wenigen Tagen gröber kristallin. Sie wurden mikroskopisch und röntgenographisch untersucht.

Aus einer 2 m  $(Ca,Mg)Cl_2$ -Lösung mit einem Calcium-Magnesiumionenaustragsverhältnis von 1 : 5 wurde durch Fällung mit  $Na_2CO_3$ -Lösung ein feinkörniger, sphärolithischer Niederschlag erhalten. Die röntgenographische Prüfung ergab Dolomit.

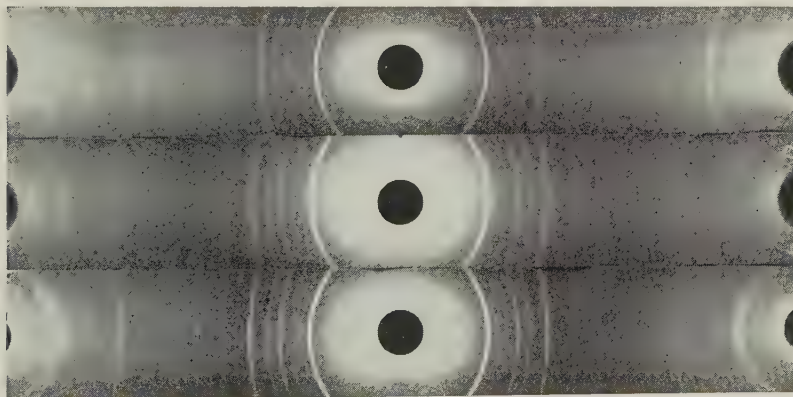


Abb. 3. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von natürlichem Calcit (oben), synthetischem Dolomit (Mitte) und natürlichem Dolomit (unten).

In Abb. 3 sind 3 DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen gegenübergestellt. Das mittlere Diagramm wurde von synthetischem Dolomit, das obere von Calcit und das untere von natürlichem Dolomit aufgenommen. Linienabstände und Intensitätsverteilung der beiden unteren Aufnahmen entsprechen sich.

Für die Synthese von Magnesit wurden anstelle der Ca-Mg-Salzlösungen stärker konzentrierte  $MgCl_2$ - und  $MgSO_4$ -Lösungen benutzt. Die von dem entwickelten theoretischen Standpunkt aus zu fordernde Magnesitbildung konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Dolomit unter ähnlichen Bedingungen erhielten auch ZELLER, SAUNDERS und SIEGEL [23], wie aus einem Vortragsverzeichnis der mineralogisch-geologischen Gesellschaften der USA des Jahres 1959 hervorgeht. Die von den genannten Wissenschaftlern vertretene Abhängigkeit der Dolomitbildung vom Gehalt an  $\text{MgSO}_4$  konnte, wie eigene Versuche zeigen, nicht bestätigt werden.

Zahlreiche Experimente, Dolomit aus entsprechend kombinierten Salzlösungen darzustellen, wurden vor der Entwicklung der DEBYE-SCHERRER-Methode ausgeführt. Sie alle scheiterten an der damals sehr großen Schwierigkeit, Dolomit exakt nachzuweisen.

Von den heutigen Einsichten aus müssen die Angaben von LINCK [16] 1909 und LEITMEIER [15] 1910 über die Bildung von Dolomit unter wäßrigen Bedingungen aus Salzlösungen, die in den darauffolgenden Jahren wiederholt stark angezweifelt wurden, als richtig bezeichnet werden.

Diesen beiden Forschern gebührt daher das Verdienst, die ersten wäßrigen Dolomitsynthesen ausgeführt zu haben.

Anm.: Eine detaillierte Auswertung von Guinierkammer- und UR 10-Aufnahmen des synthetisierten Produktes ist in Arbeit.

### Literatur

- [1] BÄR, O.: Beitrag zum Thema Dolomitentstehung. — Zbl. Miner., A, 1932, 46—62.
- [2] BAKHUIS ROOZEBOOM, H. W.: Die Umwandlungstemperatur bei wasserhaltigen Doppelsalzen und ihre Löslichkeit. — Z. phys. Chem. **2**, 1888, 513—522.
- [3] D'ANS, J.: Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. — Verlagsanst. f. Ackerbau, Berlin 1933.
- [4] GORUP-BESANEZ, E. v.: Über dolomitische Quellen des Frankenjura. — Ann. Chem. Pharm. **8**, Suppl.-Bd., 1872, 230—242.
- [5] HALLA, F.: Eine Methode zur Bestimmung der Änderung der freien Energie bei Reaktionen des Typus  $A(s) + B(s) = AB(s)$  und ihre Anwendung auf das Dolomitproblem. — Z. phys. Chem., A **175**, 1936, 63—82.
- [6] HOPPE-SEILER, F.: Über die Bildung von Dolomit. — Z. Dt. Geol. Ges. **27**, 1875, 495—530.
- [7] JANATJEW, O. K.: Die Löslichkeit im System  $\text{Ca, Mg} \parallel \text{CO}_3, \text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ . — Ber. Akad. Wiss. UdSSR **67**, 1949, 479—481 (russ.).
- [8] — Die Löslichkeit von Dolomit in wäßrigen Salzlösungen. — Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Sektor phys.-chem. An. **20**, 1950, 252—268 (russ.).
- [9] — Die Löslichkeit von Dolomit in Wasser in Gegenwart von Kohlendioxyd. — Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Allg. Chem., 1954, 1119—1120 (russ.).
- [10] — Löslichkeitsisothermen bei 0 und 55°C im System  $\text{Ca, Mg} \parallel \text{CO}_3, \text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ . — Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Sektor phys. Chem. An. **26**, 1955, 266—269 (russ.).
- [11] — Der Einfluß wäßriger Gipslösungen auf Dolomit bei Gegenwart von Kohlensäure. — Ber. Akad. Wiss. UdSSR **101**, 1955, 911—912 (russ.).
- [12] — Die Löslichkeit im System  $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—H}_2\text{O}$  bei verschiedenen Temperaturen und Kohlensäuredrucken. — J. allg. Chem. **25**, 1955, 234—237 (russ.).
- [13] — Löslichkeit im System  $\text{Ca, Mg} \parallel \text{CO}_3, \text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  bei 25°C. — J. anorg. Chem. **2**, 1957, 2183—2187 (russ.).
- [14] KLINE, W. D.: The solubility of magnesium carbonate (nesquehonite) in water at 25° and pressures of carbon dioxide up to one atmosphere. — J. Amer. Chem. Soc. **51**, II, 1929, 2093—2097.
- [15] LEITMEIER, H.: Zur Kenntnis der Carbonate, I: Die Dimorphie des kohlensauren Kalkes. — N. Jb. Miner., 1910, I, 49—74.
- [16] — Dolomit. In DOELTER's Handbuch der Mineralchemie, Bd. I, 1912, 360—400.
- [17] — Zur Kenntnis der Carbonate, II. — N. Jb. Miner., 1916, Bbd. **40**, 655—700.
- [18] MEYERHOFFER, W.: Über die gesättigten Lösungen der Verbindungen von Cuprichlorid mit Kaliumchlorid. — Z. phys. Chem. **5**, 1890, 97—132.
- [19] MITCHELL, A. E.: Studies on the dolomite system. — J. Chem. Soc. **123**, 1923, 1887—1904 und 1055—1069.

- [20] VAN'T HOFF, J. H.: Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen (verdeutsch von TH. PAUL). — W. Engelmann, Leipzig 1897.
- [21] — Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie (3 Hefte). — Vieweg & Sohn, Braunschweig 1898—1900.
- [22] WATTENBERG, H. und TIMMERMAN, E.: Die Löslichkeit von Magnesiumcarbonat und Strontiumcarbonat in Seewasser. — Kieler Meeresforschungen, **2**, 1938, 81—94.
- [23] ZELLER, E. J., SAUNDERS, D. F., SIEGEL, F. R.: Laboratory precipitation of dolomitic carbonate. — Program of annual meetings of Geol. and Miner. Soc. of America, Pittsburgh 1959.

#### Diskussionsbemerkungen:

HAUL: Bei der Frage der Dolomitbildung muß man neben thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen, wie Sie sie etwa hinsichtlich der Löslichkeit angestellt haben, auch die Kinetik berücksichtigen. Hiernach ist offenbar bei Fällung in der Nähe von Raumtemperatur die „Beweglichkeit“ der Gitterbestandteile nicht ausreichend, so daß sich die durch Überstrukturlinien bemerkbar machende vollständige Ordnung der Ca- und Mg-Ionen nicht ausbilden kann. Bei Temperaturen oberhalb etwa 300°C ist dies dagegen unter hydrothermalen Bedingungen möglich, während noch höhere Temperaturen notwendig sind, damit bei einer Festkörperreaktion die Gitterdiffusionsvorgänge hinreichend schnell ablaufen.

LIPPMANN: Hinweis auf den Einfluß der Hydratation des Mg-Ions auf die Kinetik der Magnesit- und Dolomitbildung bei Zimmertemperatur. Nesquehonit ist instabil, bildet sich aber, weil das Mg-Ion nicht vollständig dehydratisiert zu werden braucht. Näheres s. Fortschr. Min. 1960.

Ferner: LAVES, FLÖRKE, NOLL.

#### A. NEUHAUS und H. BECKMANN (Bonn) (vorgetragen von H. BECKMANN): **Strukturzustand der Lösung und Kinetik des Kristallwachstums im System Kupferchlorid—Wasser.**

In Fortsetzung früherer Arbeiten wurde festgestellt [1][2], daß gewisse Vorbehandlungen wässriger Kupferchlorid-Lösungen, wie z. B. zeitweiliges Erwärmen über die Kristallisations-Temperatur oder Vorschalten einer Alterungsperiode vor Beginn des Wachstums, einen durchgreifenden Einfluß auf Keimbildung und Wachstumsgeschwindigkeit (WG) des Kupferchlorids ausüben. Zur Klärung dieser und anderer Einflüsse auf die WG wurden Wachstumsversuche unter besonderer Berücksichtigung der Herstellungsweise und des Alterungszustandes der metastabil übersättigten Lösungen ausgeführt.

Im einzelnen:

a) Bringt man einen  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Einkristall der Flächenkombination  $\langle 110 \rangle$ — $\langle 001 \rangle$  in eine metastabil übersättigte wässrige Kupferchlorid-Lösung und mißt die lineare WG von (001) oder die Gewichtszunahme auf diesen Flächen nach jeweils 24 Wachstums-Stunden (W-Std.), so stellt man fest, daß bei gleicher absoluter, aber verschiedenartig erzeugter Übersättigung (ÜS), stark verschiedene WG gemessen werden.

1. Weg zur Erzeugung der gewünschten ÜS: Einer bestimmten Menge bei 27°C genau gesättigter Kupferchlorid-Lösung (die Gleichgewichtseinstellung benötigte 6—8 Tage) wurden wechselnde Mengen Kupferchlorid-Dihydrat zugesetzt, die so erhaltene Lösung mit Bodenkörper bis zur vollständigen Auflösung des neu hinzugesetzten  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , je nach dessen Menge um 2—8°C (über 27°C Sättigungstemperatur der Ausgangslösung) erwärmt und die so erhaltene konzentrierte Lösung vorsichtig auf 27°C gesenkt. Wachstumsversuche mit diesen streng definiert übersättigten metastabilen Lösungen führten zu folgenden Ergebnissen:

α) Auch bei konstanter ÜS ergaben sich stark wechselnde WG, je nach Höhe und Dauer der zeitweiligen Erwärmung der Lösung vor dem Wachstumsversuch und je nach der Länge der Wartezeit, die dem Beginn des Wachstums nach Wiederabsenkung der Lösung auf 27°C vorgeschaltet worden war.



β) Auch bei beachtlichen ÜS ergaben sich sehr geringe WG, wenn mit dem Wachstumsversuch unmittelbar nach Erreichen der gewünschten ÜS begonnen wurde, wenn vor W-Beginn also keine Alterungszeit der Lösung vorgeschaltet worden war. — Ohne Vorschaltung einer Wartezeit vor dem W-Versuch wurde vereinzelt sogar beobachtet, daß der Meßkristall, trotz einwandfrei bestehender ÜS, in den ersten W-Std. deutlich angelöst wurde, bevor das Wachstum begann.

γ) Wesentlich anders waren die Meßbefunde, wenn dem W-Versuch grundsätzlich eine Wartezeit bis zum Einhängen des Meßkristalls vorgeschaltet wurde. Unter diesen Voraussetzungen ergaben sich allgemein recht gleichförmige WG-Werte, wobei die Gleichförmigkeit sichtlich mit der Länge der vorgeschalteten Wartezeit anstieg, bis bei Wartezeiten von z. B. 72 Stunden gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse erreicht wurde.

2. Weg zur Erzeugung der gewünschten ÜS: Erzeugung durch Abkühlen einer zuvor bei streng konstanter Temperatur genau gesättigten Lösung. Die hierfür benötigte Sättigungszeit betrug gemäß zahlreichen Versuchen bei der benutzten Lösungstemperatur von 27° C 6—8 Tage. Es sei betont, daß die Lösung bei diesen Versuchen keinerlei Temperaturerhöhung erfahren hat, sei es bei ihrer Herstellung, sei es später. Die zur Erzeugung der gewünschten ÜS notwendige Temperatursenkung betrug maximal 2° C. Die in diesen Lösungen gemessenen WG verhielten sich allgemein ähnlich wie jene, die nach 1, γ (Vorschaltung einer längeren Wartezeit) erhalten worden waren. Beide waren bemerkenswert reproduzierbar (max. Abweichungen bis 25 %). Dieses Ergebnis wird leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß die Wachstums-Lösung nach Erreichung der Sättigung lediglich vorsichtig um 1—2° C abgekühlt wurde, so daß ihr Strukturstand (Komplezzustand) im wesentlichen erhalten geblieben war und somit ähnlich wirken mußte, wie eine der Sättigungszeit entsprechende vorgeschaltete Wartezeit (vgl. 1, γ).

b) Nimmt man nunmehr an, daß in einer der oben definierten metastabil übersättigten Lösungen Wachstum einsetzt, so wird ÜS verzehrt. Dieser geringeren ÜS muß gemäß der allgemeinen Abhängigkeit der WG von der ÜS [3] eine Verringerung des Wachstums parallel gehen. Das ist auch der Fall. Aber die zeitliche Verringerung der WG ist allgemein viel stärker, als nach der tatsächlichen, analytisch bestimmbareren ÜS-Abnahme zu erwarten wäre [3].

Beispiele: Bei einer Ausgangs-ÜS von 500 mg  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/200$  ccm Lösung betrug die Substanzabscheidung auf einem  $\sim 4$  g schweren Einkristall, dessen Tracht und Größe während des Wachstums praktisch unverändert blieb, am ersten Tag 50 mg, am zweiten aber nur noch 15 mg. Die WG war somit am zweiten Tag um  $\sim 70$  % geringer, die ÜS-Abnahme nur  $\sim 13$  %. Diese unverhältnismäßig starke Verringerung der WG setzte sich auch in den nächsten Wachstumsperioden fort, wobei eine zuerst steil abfallende, jedoch vom fünften Tage an  $\pm$  parallel zur Zeitachse verlaufende WG-Kurve mit der  $\perp$ -konstanten Substanzabscheidung von 2,5 mg/Tag entstand, obwohl noch eine tatsächliche ÜS von  $\sim 400$  mg  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/200$  ccm Lösung vorlag.

Zur Verfeinerung der Ergebnisse seien im folgenden einige Meßwerte angeführt, die statt nach jeweils einem Tag nach jeweils einer W-Std. erhalten worden waren. Es betrug die Substanzabscheidung bei einer Ausgangs-ÜS von  $\sim 450$  mg  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/200$  ccm Lösung nach der ersten W-Std. 14,2 mg, nach der zweiten jedoch nur noch 7,8 mg.

Die WG war also trotz der geringfügigen Änderung der nominellen ÜS in der zweiten Stunde schon um  $\sim 50$  % vermindert. Dieser starke Abfall wurde in mehr als 100 quantitativen Versuchen immer wieder gefunden und muß für  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  unter den angegebenen Versuchsbedingungen als charakteristisch angesehen werden.

Aus den vorstehenden Ergebnissen folgt also, daß nur ein sehr kleiner Teil der tatsächlichen ÜS für den Wachstumsvorgang wirksam geworden ist. Das kann wohl nur so verstanden werden, daß die stark zu Komplexbildung neigende übersättigte Kupferchlorid-Lösung **strukturell inhomogen** ist und sich aus strukturell verschiedenartigen Bausteinen zusammensetzt, von denen nur eine bestimmte Art einbaufähig (wachstumswirksam) ist.

Nach den bisherigen Feststellungen kann auch der folgende Befund nicht überraschen: Läßt man einen Einkristall längere Zeit in einer definiert übersättigten



Kupferchlorid-Lösung wachsen, bis der meist konstante, sehr geringe Endwert der WG erreicht ist, und läßt jetzt die an wachstumswirksamen Bausteinen „erschöpfte“ Lösung ohne Wachstumskörper längere Zeit, z. B. zwei Tage, strengstens abgeschlossen und T-konstant, also ohne die geringste Änderung der absoluten ÜS (wie Messungen bestätigen), ruhig stehen, so erreicht die Substanzabscheidung in erneut angesetztem Versuch wiederum entsprechend hohe Anfangswerte, wie sie bei gleicher ÜS auch im ersten Wachstumsgang gefunden werden.

Die mit der Meßmethodik verbundene Behandlung des Einkristalls im Verlaufe der Versuche (Herausnehmen aus der Lösung, Abtupfen mit Filtrierpapier, Lagern an der Luft, Wiedereintauchen in die Versuchslösung etc.) beeinflussen (z. B. durch Erzeugung neuer aktiver Stellen an der Kristalloberfläche) die Wachstumsvorgänge, wie wiederholt geprüft wurde, nur geringfügig. Sie können auf keinen Fall für die beobachteten Effekte verantwortlich gemacht werden.

Der vorstehend festgestellte starke Unterschied zwischen tatsächlicher und wachstumsmäßig wirksamer ÜS hängt also offenbar in starkem Maße von besonderen Strukturzuständen (Assoziatzuständen) ab, die insbesondere durch den Alterungszustand der Mutterlösung bestimmt werden. Und zwar scheinen sich in der metastabil übersättigten Lösung, je nach ÜS, Herstellungsweise, zeitweiligem Erwärmen und Vorschalten einer Wartezeit, bestimmte Strukturzustände auszubilden, die einem durch obige Einflüsse verschiebbaren, aber stark gehemmten Gleichgewicht unterliegen. Insbesondere hängt die Menge an Substanz, die sich im einbaufähigen wachstumswirksamen Zustand befindet, von der Wartezeit vor dem eigentlichen W-Versuch ab. So wurde z. B. unter sonst streng konstanten Bedingungen, ohne Warteperiode, in den ersten 24 W-Std. eine Gewichtszunahme von 77 mg gefunden, nach einer eingeschalteten Wartezeit von 12 Std. schon 111 mg und nach einer Wartezeit von 72 Std. sogar 290 mg.

Über die Natur der „anlagerungsfähigen Bausteine“ kann z. Z. noch nichts Näheres ausgesagt werden. (Ausführlicheres demnächst in Z. Krist.)

Es ist anzunehmen, daß sich die hier wohl erstmals festgestellten, ungewöhnlichen Beziehungen zwischen WG und ÜS auch bei vielen anderen, in Lösung oder Schmelze durch ausgeprägte Komplexbildung ausgezeichneten Substanzen gefunden werden.

Zur Meßtechnik: Größe der benutzten Einkristalle: 1—3 cm Länge (c-Achse) und 0,4—0,8 qcm Querschnitt = (001). Der lineare Vorschub der <001>-Flächen wurde mittels eines Schraubenmikrometers vermessen (Genauigkeit 0,01 mm). Die Gewichtszunahme des an einem Pt-Drähtchen am Waagebalken einer Mettler-Waage hängenden Meßkristalls wurde unmittelbar in der Lösung nach kleinen Zeitintervallen (30—60 Minuten) bestimmt.

#### Literatur

- [1] NEUHAUS, A.: Vortrag auf der DMG-Tagung 1959 in Wetzlar.
- [2] BECKMANN, H.: Dissertation, Bonn 1959.
- [3] NEUHAUS, A.: Chem. Ing. Technik, S. 155—161 (1956).

#### Diskussionsbemerkungen:

KORDES:  $\text{CuCl}_2$  bzw.  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen neigen sehr stark zur Komplexbildung. Es wäre interessant zu prüfen, ob andere Salze, wie z. B.  $\text{NaCl}$ , deren Ionen in Lösung nicht zur Komplexbildung neigen, dieselben Effekte geben wie  $\text{CuCl}_2$ .

BECKMANN: Derartige Versuche an Substanzen, die weniger zur Komplexbildung neigen, sind z. Z. im Gange.

H. SEIFERT: Ist der Strukturzustand der Lösung durch den Begriff „Übersättigung“ richtig gekennzeichnet? Die sehr hohen Werte, als Übersättigung gerechnet, lassen den Gedanken aufkommen, daß Submikronen in sehr großer Zahl, quasi in Suspension gehalten, vorhanden sind und daß die wahre „Übersättigung“ (im bisherigen Sinn dieses Begriffs) sehr viel kleiner ist.

A. NEUHAUS: Im Ultramikroskop erscheinen gesättigte und übersättigte Kupferchlorid-Lösungen optisch leer, so daß Submikronen im Sinne von TRAUBE sicherlich nicht vorliegen.

HAUL: Es wäre interessant, das Kristallwachstum in geeigneten nicht-wässrigen Lösungsmitteln zu untersuchen. Vielleicht würden sich daraus Aufschlüsse ergeben, ob beim Wachstum aus wässrigem Medium dem Kristalleinbau vorgelagerte Dehydrations-schritte eine Rolle spielen.

NITSCHMANN: R. M. GOLDING [Nature **186** (1960), No. 4721 p. 308] hat die Absorption von Wasser und Lösungen im Bereich von 185—220 m $\mu$  untersucht. Bei Wasser fand er einen Temperatureinfluß und bei den Lösungen blieben die Wasserabsorptionen unverändert. Allerdings wurden keine übersättigten Lösungen untersucht.

Ferner: VON ENGELHARDT, NEUHAUS, ZEMANN, ERNST, O'DANIEL, WINKLER.

H. SEIFERT und B. BECK (Münster/Westf.) (vorgetragen von B. BECK): **Neue experimentelle Beiträge zur Kenntnis der metamikten Minerale der Euxenitgruppe.** Die morphologischen Beziehungen der Minerale der Euxenit-Polykragruppe zum Columbit ließen schon früher eine kristallchemische und damit strukturelle Verwandtschaft vermuten. Diese ausschließlich metamikt und damit röntgenamorph vorkommenden Minerale ließen bisher eine strukturelle Aufklärung nicht zu, da die Voraussetzung röntgenographischer Vermessung von Einkristallen bisher nicht gegeben war.

Beim Erhitzen der natürlichen Euxenite „rekristallisieren“ diese unter Bildung verschiedener Kristallisationszustände, die in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur nacheinander auftreten, jedoch stets nur zu kryptokristallinen Aggregaten führen. Diese können dann mittels DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen voneinander unterschieden werden.

An frühere Arbeiten von R. J. ARNOTT (1950) und H. SEIFERT (1951) anschließend — die bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen verschiedene Ergebnisse erhielten —, wurden systematische Untersuchungen an einigen natürlichen Mineralen (Euxeniten, Aeschyniten, Blomstrandinen) sowie umfassende synthetische Versuche über das Verhalten solcher Verbindungen durchgeführt, die — wie die v. g. Minerale — als Hauptbestandteile Seltene Erden, Titan und Niob (und Tantal) enthalten.

Die Rekristallisationsversuche — stufenweise ausgeführt — zeigten, daß die verschiedenen Reaktions-Typen zwei Formen (erkennbar am DEBYE-SCHERRER-Diagramm) zugeordnet werden können, die in Abhängigkeit von der Temperatur bei allen untersuchten Proben aufgetreten sind. Das erste Erscheinen von Interferenzen überhaupt — charakteristisch für den Übergang vom röntgenamorphen in den kristallinen Zustand, verbunden mit einer großen Wärmetönung — liegt bei einer Reaktionstemperatur von 400—500° C (je nach Probe). Die zweite Änderung des Ordnungszustandes der am Aufbau beteiligten Atome bzw. Ionen tritt bei ca. 750—800° C auf. Die Umwandlungen scheinen einseitig in der Richtung amorph 400—450° 1. Stufe, 750—800° 2. Stufe zu sein. Die beiden Stufen werden als „Tief-(temperatur-)Form“ und „Hoch-(temperatur-)Form“ bezeichnet. Die gleichzeitig angefertigten DTA-Kurven bestätigen dieses Reaktionsverhalten.

Nach erfolglosen Versuchen zur Darstellung von Einkristallen aus der Schmelze — die Reaktionsprodukte aus Gemischen von  $Y_2O_3$ ,  $TiO_2$  und  $Nb_2O_5$  werden beim Schmelzpunkt unter  $O_2$ -Abspaltung zersetzt — wurden pulverförmige Syntheseprodukte durch längeres Erhitzen auf ca. 1000° C dargestellt. Diese Substanzen zeigten trotz starker Abweichungen in ihrer Zusammensetzung (innerhalb der Grenzen von 40,6%  $Y_2O_3$ , 36,0%  $TiO_2$ , 23,4%  $Nb_2O_5$  bis 30,0%  $Y_2O_3$ , 15,4%  $TiO_2$ , 54,6%  $Nb_2O_5$ ) alle das „Euxenit-Gitter“ der „Hoch-Form“.

Auch unter wechselnden hydrothermalen Bedingungen wurde die Bildung gleichartiger synthetischer Reaktionsprodukte beobachtet. Die Rekristallisation unter dem Einfluß hydrothermalen Bedingungen ergab ein ähnliches Bild wie die „trockene“ Rekristallisation, jedoch waren die Umwandlungsintervalle nach niederen Temperaturen hin verschoben. So rekristallisieren die Minerale bereits bei 300° (und tiefer!) zur „Tief-Form“, bei 650 bis 700° zur „Hoch-Form“. Unter veränderten Bedingungen gegenüber den ersten, erfolglosen Versuchen gelang es neuerdings, Einkristalle des synthetischen „Ideal-Euxenits“  $YTiNbO_6$  und eines natürlichen Euxenits (MATTAWAN/

Kanada) aus der Schmelze darzustellen. Identität mit der „Hochform“ der Rekristallite und der pulverförmigen Syntheseprodukte wurde durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen sichergestellt. Aus röntgenographischen Vermessungen (Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen um [001]) wurden die Gitterkonstanten und die Raumgruppen ermittelt:

Synth. YTiNbO <sub>6</sub>	Euxenit-MATTAWAN
a <sub>0</sub> = 5,59 ± 0,03	a <sub>0</sub> = 5,59 ± 0,03
b <sub>0</sub> = 14,65 ± 0,07	b <sub>0</sub> = 14,62 ± 0,07
c <sub>0</sub> = 5,22 ± 0,03	c <sub>0</sub> = 5,23 ± 0,03
D <sub>2h</sub> <sup>14</sup> = Pcan	D <sub>2h</sub> <sup>14</sup> = Pcan

Diese Werte stimmen sehr gut mit dem morphologischen Achsenverhältnis überein:

1) morphologisch (BRÖGGER)	0,3789 : 1 : 0,3527
2) Synth. YTiNbO <sub>6</sub>	0,3815 : 1 : 0,3562
3) Euxenit (MATTAWAN)	0,3820 : 1 : 0,3572

H. U. BAMBAUER, G. O. BRUNNER und F. LAVES (Zürich) (vorgetragen von H. U. BAMBAUER): **Optik, Ultrarotabsorption und Spurenelementgehalt von lamellar gebautem Bergkristall.**

Klare Bergkristalle von Madagaskar erwiesen sich aus einem mimetischen Fachwerk von optisch schwach zweiachsigen Lamellen aufgebaut. Orientierung der Lamellen; 1. Randlich || {10 $\bar{1}$ 0} in drei Sektoren praktisch nur (!) unter dem negativen Rhomboeder, ausnahmsweise auch wenig und schwach in den restlichen Sektoren. 2. Im Kristallinnern || zu den beiden Rhomboedern und || {11 $\bar{2}$ 1}. An ihrer optischen Orientierung lassen sich bei den Lamellen nach 1. zwei Arten unterscheiden: a) Opt. AE.  $\wedge$  a\*  $\approx$  30° und b) Opt. AE.  $\wedge$  a\*  $\approx$  60°. Die Doppelbrechung ist in beiden Lamellenarten vergleichbar groß. Roentgen- oder Reaktorbestrahlung bewirken nur in den Lamellen b) Rauchfärbung, während jene nach a) ungefärbt bleiben. In den gefärbten Lamellen hat sich nach der Bestrahlung die Opt. AE. um 90° gedreht und 2 V<sub>Z</sub> von nahe 0° auf etwa 8–10° geöffnet; dazu läßt sich in Richtung [0001] ein deutlicher Pleochroismus beobachten. Auch die Rhomboederlamellen unterscheiden sich nach der Bestrahlung durch verschieden intensive Färbung. Die lamellierten Partien enthalten 280–170 Gew.-ppm. Al und 30–14 Gew.-ppm. Li, dagegen enthalten die einheitlichen, optisch normalen und nicht strahlungsverfärbbaren Sektoren unter dem positiven Rhomboeder im Mittel nur 8 Gew.-ppm. Al und < 1 Gew.-ppm. Li. Der Protonengehalt (mit UR-Absorption bestimmt) wächst mit den Gehalten an Al und Li. Wegen der Form der Lamellen, der Art ihrer gegenseitigen Verzahnung und dem lokalen Auftreten von zwei Generationen wird in ihnen eine sekundäre Bildung niedrigsymmetrischer Bereiche gesehen, deren Anordnung und Verbreitung wahrscheinlich weitgehend durch die bei Quarz häufige zonale und sektorielle Verteilung der Spurenelemente während des Wachstums vorbestimmt wurde.

Ausführliche Veröffentlichung in Z. Krist.

#### Diskussionsbemerkungen:

H. SEIFERT: Die Bilder zeigten eindeutig „Lamellen“ nach dem Prisma. Wie sind diese denn zu erklären, da es sich nicht um Verzwillingungslamellen (wie bei den bekannten nach dem Rhomboeder) handeln kann?

H. U. BAMBAUER: Für einen Erklärungsversuch möchten wir auf die in Z. Krist. erscheinende ausführlichere Veröffentlichung hinweisen.

H. W. LINDLEY: Hinweis auf die Sichtbarkeit der Lamellen auf den Quarzbruchflächen durch Ablenkung der „Wellen“ des muschligen Bruchs. Sauberster Quarz zeigt Spaltbarkeit nach dem Rhomboeder.

H. U. BAMBAUER: Derartige, bei Zwillingslamellen verständliche Effekte konnten an den von uns beschriebenen Lamellen nicht bemerkt werden. Sie sind auch wegen der geringen Orientierungsverschiedenheiten zwischen lamellierten und unlamellierten Partien kaum zu erwarten.



NITSCHMANN: Über einen unterschiedlichen Einbau von Al beim Wachstum verschiedener Quarzflächen in Al-haltigen Lösungen berichteten F. AUGUSTINE und D. R. HALE [J. Chem. Phys. **29** (1958) p. 685/86]. Sie fanden ein selektives Verhalten beim Wachstum der Flächen (2110), beim sog. Minus-X-Wachstum. Von dieser Flächenlage wird Al sehr stark eingebaut, viel mehr als beim Wachstum anderer Flächen, und es tritt nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen eine neue selektive Absorption bei  $290 \text{ m}\mu$  auf. Die Verf. meinen, daß diese Absorption nicht allein dem großen Al-Gehalt zuzusprechen ist, sondern dem besonderen, nicht bekannten und nicht erläuterten Wachstumsmechanismus dieser Flächenlage.

Ferner: NEUHAUS, LAVES.

Y. HAVEN und A. KATS (Eindhoven (vorgetragen von Y. HAVEN)): „Über das ultrarote Absorptionsspektrum von Wasserstoffionen in Quarzkristallen“.

Natürliche Quarzkristalle sind oft verunreinigt mit Al-Ionen, welche, wie angenommen wird, die Si-Ionen isomorph vertreten. Die fehlende positive Ladung wird kompensiert durch positive Ionen wie  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  usw., welche irgendwo einen Platz gefunden haben in den Kanälen des  $\text{SiO}_2$ -Gitters. Die einwertigen Ionen können leicht gegeneinander ausgetauscht werden durch Elektrolyse // c-Achse. Das ultrarote Spektrum ist studiert worden in seiner Abhängigkeit von der Art der Verunreinigungen. Die Wasserstoffionen zeigen teilweise ein Absorptionsspektrum, das hauptsächlich besteht aus drei Linien bei  $3311$ ,  $3371$  und  $3435 \text{ cm}^{-1}$ , das nicht davon abhängt, ob und welche anderen einwertigen Ionen noch zugegen sind. Teilweise zeigen die Wasserstoffionen auch noch drei bis fünf Absorptionsbänder bei etwas höheren Frequenzen, die abhängig sind von der Anwesenheit von anderen einwertigen Ionen. Die letzte Absorption verschwindet aber durch Erhitzen über  $800^\circ\text{C}$ , unter gleichzeitiger Zunahme der erstgenannten Absorption. Es wird ein Versuch gemacht, das Spektrum zu deuten.

J. LIETZ u. M. R. HÄNISCH (Hamburg): Neue Untersuchungen zur Einwirkung von Strahlung auf ursprünglich lamellar gefärbte Rauchquarze.

Die Absorptionsspektren von natürlichen Rauchquarzen und von Quarzen, die durch ionisierende Strahlung verfärbt wurden, sind zwar praktisch gleich, jedoch unterscheiden sich die Kristalle durch den Grad der Verfärbbarkeit.

Es wird gezeigt, daß ursprünglich lamellar gefärbter Rauchquarz, dessen Farbe ausgeheizt wurde, sich bei  $\gamma$ -Bestrahlung an den ursprünglich rauchfarbenen Streifen wieder verfärbt, während im Gegensatz hierzu bei Röntgenbestrahlung nicht an diesen, sondern an den ursprünglich farblosen Streifen die Verfärbung eintritt.

Die beim Ausheizen der Kristalle auftretende Lumineszenz ist lokalisiert an den ursprünglichen bzw. sich durch  $\gamma$ -Strahlung färbenden Lamellensystemen, unabhängig davon, ob der Kristall vor dem Ausheizen durch  $\gamma$ -Bestrahlung an diesen oder durch Röntgenstrahlen an den im Ausgangszustand farblosen Streifen verfärbt war.

F. LIEBAU (Berlin): Ein erweitertes System der Silikate. (Mit 1 Tabelle im Text.)

Die 1930 von BRAGG und von NÁRAY-SZABÓ vorgenommene Einteilung der Silikate in Orthosilikate, Gruppensilikate, Kettensilikate, Schichtsilikate und Gerüstsilikate stellte bisher die Grundlage der Kristallchemie der Silikate dar. Eine Reihe neu entdeckter Kettentypen im Wollastonit, Xonotlit, Rhodonit und Pyroxmangit erlaubte eine erste Erweiterung dieser Silikatsystematik (LIEBAU, 1956). Auf Grund einiger weiterer kürzlich aufgefundener Silikatanionen wird nun ein erweitertes System der Silikate vorgelegt, das dem heutigen Stand des Wissens von den Silikatstrukturen entspricht. Dieses System ist in Tab. 1 dargestellt.

Diese Einteilung trägt der Tatsache Rechnung, daß neben der großen Anzahl von Silikaten mit Einfachanionen auch eine Reihe von Strukturen mit Doppelanionen bekannt geworden sind; es wurden jedoch bisher keine Silikate mit Dreifach- oder höheren Mehrfachanionen gefunden. Die Unterteilung nach verschiedenen Kettentypen



ist nicht auf die Kettensilikate beschränkt. Vielmehr lassen sich die Anionen der bisher bekannten Schicht- und Gerüstsilikate als aus Zweier-, Dreier- bzw. Viererketten aufgebaut auffassen.

## Literatur

BRAGG, W. L. (1930): Z. Krist. **74**, 237.

NÁRAY-SZABÓ, St. (1930): Z. phys. Chem. (B) **9**, 356.

LIEBAU, F. (1956): Physik. Chemik **206**, 73.

Tabelle 1. Das erweiterte System der Silikate.

Bereits durch Kristallstrukturbestimmung mit Sicherheit belegte Anionen sind durch ( + ) gekennzeichnet, bisher nicht gefundene Anionentypen durch ein ( — )-Zeichen. Nicht einwandfrei nachgewiesene Anionen sind durch ( ? ) kenntlich gemacht.

	Einfach-		Doppel-	
Tetraeder	Einfachtetraeder	+	Doppeltetraeder	+
Ketten	Einereinfachkette	—	Einerdoppelkette	+
	Zweiereinfachkette	+	Zweierdoppelkette	+
	Dreiereinfachkette	+	Dreierdoppelkette	+
	Vierereinfachkette	+	Viererdoppelkette	+
	Fünfereinfachkette	+	Fünferdoppelkette	?
	Sechserereinfachkette	—	Sechserdoppelkette	—
	Siebenereinfachkette	+	Siebenerdoppelkette	—
	:		:	
Schichten	Einereinfachschicht	—		
	Zweiereinfachschicht	+	Zweierdoppelschicht	+
	Dreiereinfachschicht	?	Dreierdoppelschicht	—
	Vierereinfachschicht	+	Viererdoppelschicht	—
	:		:	
Gerüste	Zweiergerüst	+		
	Dreiergerüst	—		
	Vierengerüst	+		
	:			
Ringe	Dreiereinfachringe	+	Dreierdoppelringe	?
	Vierereinfachringe	?	Viererdoppelringe	—
	Fünfereinfachringe	—	Fünferdoppelringe	—
	Sechserereinfachringe	+	Sechserdoppelringe	+
	:		:	

## Diskussionsbemerkung:

W. NOLL: Die Untersuchung der Molekularstruktur von Organopolysiloxanen liefert, wie mir scheint, interessante Beiträge zu der Frage, welche Anordnungen in polymeren Si-O-Si-Bindungen realisiert werden können. An Stelle der  $\text{SiO}_4$ -Tetraedergruppierungen treten hier vergleichbare Konfigurationen aus Tetraedern, in denen ein, zwei oder drei Sauerstoffatome durch Organogruppen ersetzt sind. Im Bereich der niedermolekularen Organopolysiloxane sind Moleküle bekanntgeworden, die aus Doppelringen mit 12 (analog dem Milaritanion), 8 oder 6 Si-Atomen bestehen. Ich habe vorgeschlagen, sie zum Unterschied von den cyclischen und polycyclischen (planar kondensierten) Ringsystemen als „sphärocyclisch“ zu bezeichnen. Zu solchen sphärocyclischen Anordnungen gehören auch die von WIBERG und LIMMLEB gefundenen Moleküle  $[\text{RSiO}_{3/2}]_4$  mit sperrigen, verzweigten Organogruppen, die aus nur vier Tetraedern in urotropinartiger Anordnung bestehen. Während in stabilen Silikatstrukturen der Winkel Si-O-Si nicht unter etwa  $130^\circ$  liegt, ist er in der letztgenannten Anordnung auf  $110^\circ$  gestaucht, was als Folge sterischen Zwanges der sperrigen R-Gruppen angesehen werden kann.

W. KLEBER (Berlin): **Über die Bildung kohärenter und inkohärenter zweidimensionaler Keime (mit experimentellen Ergebnissen zur Epitaxie von Campher).** (Mit 4 Abbildungen im Text.)

Wir haben unsere Experimente zur Untersuchung des Asymmetrie-Effektes bei der Epitaxie von d-Campher [1] fortgesetzt und insbesondere auf weitere Glimmerarten (Margarit, Phlogopit, Zinnwaldit) als Trägermaterialien ausgedehnt. Die Auswertungen von Versuchsreihen für Aufwachsungen von d-Campher auf (001) von Biotit und Margarit sind in den Abb. 1 und 2 graphisch dargestellt. Es handelt sich jeweils um die Häufigkeitsverteilung in Abhängigkeit von der Orientierung (Winkel zwischen den a-Achsen von Gast und Träger). Man erkennt ein Minimum bei  $30^\circ$  („symmetrische“ Stellung) und rechts und links davon (im Abstand von etwa  $19^\circ$ ) die beiden „asymmetrischen“ Stellungen, wobei das rechte Maximum reproduzierbar höher liegt als das

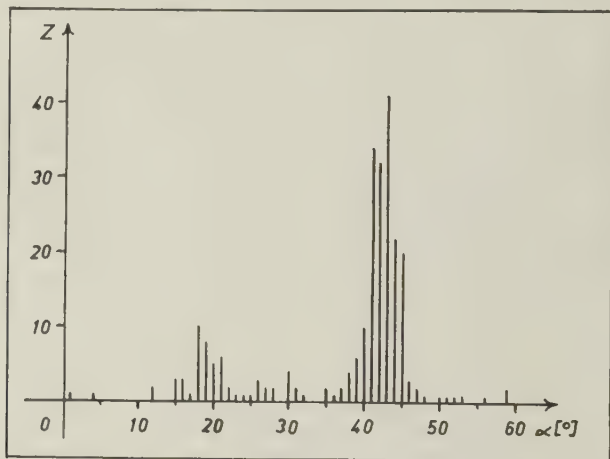


Abb. 1. Häufigkeitsverteilung der Orientierungen von d-Campher auf (001)-Biotit.

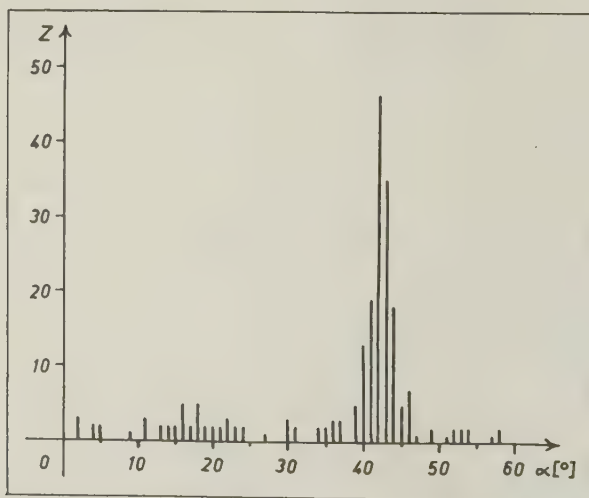


Abb. 2. Häufigkeitsverteilung der Orientierungen von d-Campher auf (001)-Margarit.

linke („Asymmetrie-Effekt“). Dieser Effekt zeigt sich in der gleichen Weise bei allen Glimmerarten als Unterlage. Bei Margarit ist die Erscheinung besonders deutlich und ausgeprägt (vgl. [2]).

Weitere Untersuchungen wurden mit dem optisch inaktiven dl-Campher durchgeführt. Abb. 3 zeigt die photographische Aufnahme eines Aufwachsversuches von dl-Campher auf (001) von Biotit und Abb. 4 die zugehörige Auswertung. In diesem Falle sind die beiden Maxima praktisch von gleicher Höhe, d.h. die Häufigkeiten der beiden Stellungen sind praktisch gleich [2].

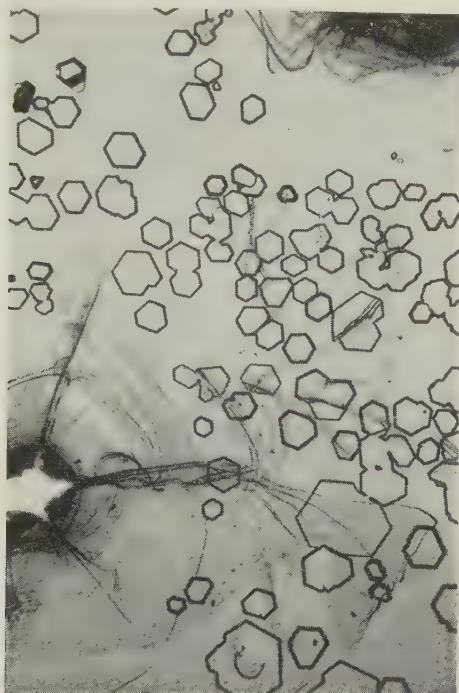


Abb. 3. Aufwachsungen von dl-Campher auf (001)-Biotit. (115fach)

Schließlich sind Untersuchungen mit l-Campher<sup>1)</sup> durchgeführt worden. Auf (001) von Biotit ist die Häufigkeit der „linken“ Stellung (im Sinne der Abb. 1 u. 2) größer als jene der rechten. (Einzelheiten über die Aufwachsungen von l-Campher werden später veröffentlicht.)

Vergleichen wir die Ergebnisse der Epitaxieversuche mit den verschiedenen Glimmerarten für alle Campher-Typen, so gelangen wir zu folgender Rangfolge in der Orientierungsgüte:

Margarit > Phlogopit ≥ Biotit > Muskovit.

Die Reihe Phlogopit—Biotit—Muskovit folgt in etwa den Parameterdifferenzen, während Margarit deutlich herausfällt: Bei Margarit ist die Parameterdiskrepanz am größten, die Orientierung dagegen am besten. Ohne Zweifel ist dieses Phänomen auf die höhere Ladung der Zwischenschichtkationen bzw. der Kationen an der Oberfläche der Spaltebenen zurückzuführen.

<sup>1)</sup> Die Probe von l-Campher verdanke ich dem freundlichen Entgegenkommen von Frau Prof. Dr. MARIA LIPP, Aachen.

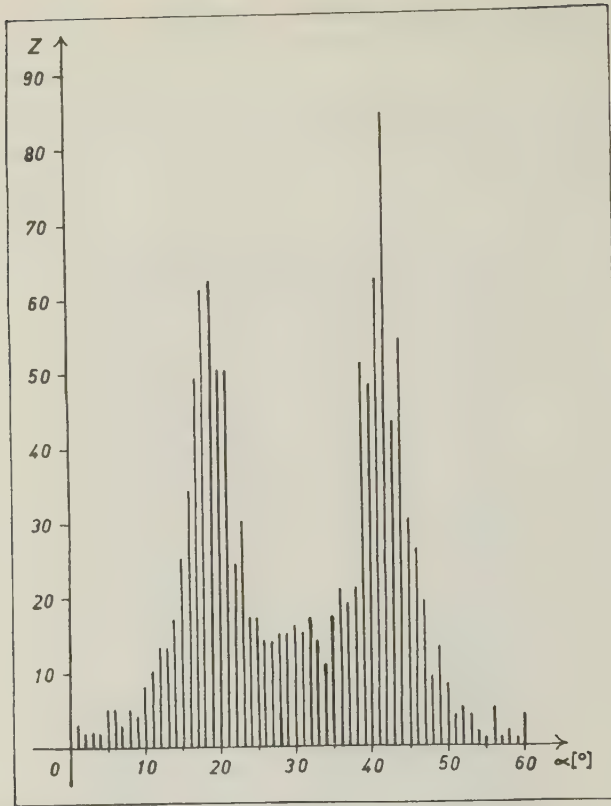


Abb. 4. Häufigkeitsverteilung der Orientierungen von dl-Campher auf (001)-Biotit.

Es muß betont werden, daß bei den Aufwachsungen vom Campher auf Glimmer nicht immer nur „Textur“-Orientierungen, sondern auch „exakte“ Orientierungen erzeugt werden können. Das hängt von verschiedenen Faktoren ab. Einer dieser Faktoren ist der „Idealitätsgrad“ der Unterlage. Es hat sich gezeigt, daß die Häufigkeit desorientierter Stellungen zunimmt, je „schlechter“ der Idealitätsgrad des Trägers ist. Außerdem hängt die Orientierungsgüte von der Übersättigung ab: Je geringer die Übersättigung ist, um so „besser“ wird die Orientierung. Z. B. wurden bei Aufwuchsversuchen von d-Campher auf Biotit bei geringer Übersättigung (Trägertemperatur: 21° C, Dampfraumtemperatur: ~ 35° C) streng exakte Orientierungen beobachtet [1].

Im folgenden soll die Abhängigkeit der Orientierungs-Textur von der Übersättigung und von der Oberflächenaktivität der Unterlage vom kinetischen Standpunkt aus theoretisch betrachtet werden.

Wir unterscheiden zu diesem Zweck im Sinne von SEARS [3] zwischen kohärenten und nicht-kohärenten Keimen: Kohärente Keime sind solche, die strukture geometrisch exakt zur Unterlage orientiert sind, während nicht-kohärente Keime von dieser Stellung abweichen. Wir setzen ferner voraus, daß Gast- und Trägerkristalle als STRANSKI-Modelle vorliegen, d.h. einfach kubische Gitter aufbauen, bei denen lediglich die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt wird. Wir betrachten zunächst den einfacheren Fall der Abscheidung auf arteigener Unterlage. Für das



Verhältnis der Bildungshäufigkeit nicht-kohärenter zu jener der kohärenten zweidimensionalen Keime ergibt sich folgende Beziehung:

$$Q_2 = J_2'/J_2 = \exp. \left\{ -\frac{\psi^2}{(kT)^2S} \cdot \frac{\psi - \bar{\psi}'}{kTS - (\psi - \bar{\psi}')} \right\}$$

mit  $\psi$  = Abtrennungsarbeit arteigener Bausteine für den kohärenten Keim,  $\psi'$  mittlere Abtrennungsarbeit für den nicht-kohärenten Keim,  $S = \ln p/p_0$  als Übersättigungswert ( $p$  = Dampfdruck,  $p_0$  = Sättigungsdruck),  $k$  die BOLTZMANN-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur.

Man erkennt, daß für  $S_{krit.} = \frac{\psi - \bar{\psi}'}{kT}$  der Ausdruck  $Q_2$  nach 0 geht, d.h., es existiert eine kritische Übersättigung, für die die Häufigkeit aller nicht-kohärenten Keime mit  $\psi' \leq \psi - kTS_{krit.}$  verschwindet. Für  $S \rightarrow 0$  sind demnach überhaupt keine desorientierten Keime mehr möglich, da stets  $\psi' \leq \psi$ . Hieraus resultiert die Schlußfolgerung, daß „exakte“ Orientierungen bei geringen Übersättigungen erzielt werden können, mit steigender Übersättigung dagegen die Häufigkeit der nicht-kohärenten Keime zunimmt. Oder: Mit wachsender Übersättigung wird die Tendenz zur Mosaikblockbildung vergrößert.

Ganz analog erhält man für die Ausscheidung auf fremder Unterlage:

$$Q_2^{(u)} = J_2^{(u)'} / J_2^{(u)} = \exp. \left\{ -\frac{\psi^2}{kT} \cdot \frac{\psi_u - \bar{\psi}_u'}{(\bar{\psi}_u - \psi + kTS)(\psi_u - \psi + kTS)} \right\},$$

wobei  $\psi_u$  die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von der Unterlage und  $\bar{\psi}_u'$  die mittlere Abtrennungsarbeit von der Unterlage für einen nicht-kohärenten Keim bedeuten.

Bei der kritischen Übersättigung  $S_{krit.}$ , bei der sich gerade die kohärenten Keime bilden, können keine nicht-kohärenten Keime gebildet werden. Denn es ist  $S_{krit.} = (\psi - \psi_u) / kT$  und  $S'_{krit.} = (\psi - \bar{\psi}_u') / kT$ , also  $S_{krit.} < S'_{krit.}$  wegen  $\psi_u' < \psi_u$ . Das heißt, daß bei niederen Übersättigungen — auch im Falle der Ausscheidung auf einer fremden Unterlage — die relative Häufigkeit der kohärenten Keime groß wird, während mit wachsender Übersättigung zunehmend desorientierte Keime auftreten, die zu einer ausgesprochenen Orientierungstextur führen. Das ist aber gerade das, was bei den Aufwuchsversuchen von Campher auf Glimmer beobachtet werden konnte.

Der Einfluß der Unterlage läßt sich leicht aus folgender Beziehung ableiten:

$$\Delta S_{krit.} = S'_{krit.} - S_{krit.} = \frac{\psi_u}{kT} \left( 1 - \frac{\bar{\psi}_u'}{\psi_u} \right).$$

Für  $\psi_u \rightarrow 0$  wird auch  $\Delta S_{krit.} \rightarrow 0$ , und für  $\psi_u \rightarrow \infty$  wird  $\Delta S_{krit.} \rightarrow \infty$ .

Bei kleiner Abtrennungsarbeit  $\psi_u$  ist demnach der Bereich der kritischen Übersättigungen schmal, so daß bereits bei relativ geringen Überschreitungen desorientierte Keime auftreten. Dagegen ist für große Abtrennungsarbeiten (und relativ geringe Übersättigungen) „exakte“ Orientierung zu erwarten.

Damit dürfte die Beobachtung erklärt sein, daß Margarit „besser“ orientiert als Phlogopit oder Biotit: Die Bindung der Carbonylgruppe einer Campher-molekel mit den  $Ca^{2+}$ -Ionen ist intensiver als die Bindung an die  $K^{+}$ -Ionen.

#### Literatur

- [1] KLEBER, W. u. MEYER, K.: Asymmetrieffekte bei der Epitaxie von d-Campher auf Biotit und Calcit. — Naturwiss. **44** (1957) 373/74.  
— Wachstum und Epitaxie von d-Campher auf anorganischen Trägerkristallen. — Z. anorg. allg. Chem. **296** (1958) 164—183.
- [2] KLEBER, W. u. REINHOLD, R.: Untersuchungen über die orientierte Abscheidung von Campher. — Z. Krist. **114** (1960) 410—422.
- [3] SEARS, G. W.: Two-dimensional nucleation of noncoherent layers. — J. Chem. Phys. **31** (1959) 157/58.

Diskussionsbemerkung: JAGODZINSKI.

H. v. PHILIPSBORN (Bonn): **Kristallbildung im Organismus.**

Im Experiment wählt man das Milieu einer Kristallbildung (p-t-x-Bedingungen) so einfach wie möglich, sehr kompliziert ist das Milieu in der Regel schon bei den natürlichen Mineral- und Gesteinsbildungen, noch komplizierter aber ist das Milieu bei der Kristallbildung im Organismus. Dies gilt vor allem für die Fälle, wo in phylogenetischer und ontogenetischer Entwicklung eine „Apparatur“ entstanden ist, welche Gebilde mit hohem Gehalt an kristalliner Substanz wie Knochen und Zahn aufbaut. Unter solchem Gesichtspunkt liegt es nahe, zurückzugehen in der phylogenetischen und ontogenetischen Entwicklung und die beginnende Knochen- und Zahnbildung des Embryo zu studieren und zu suchen nach der primitivsten Zahn- und Knochenbildung im Beginn ihres phylogenetischen Auftretens.

Die Zähne und gewisse Hautverknöcherungen werden vom Zoologen zurückgeführt auf die sog. Plakoidschuppen in der Haut der Haifische. Plakoidschuppen von *Raja clavata* (Nagelrochen) zeigen nach der Entfernung der organischen Substanz u. d. Pol. M. eine Doppelbrechung ähnlich der von Zahnschmelz. Die eingehende Untersuchung läuft noch.

Der Mediziner unterscheidet Ossification und Calcification. Die Ossification führt normal zur Bildung eines gesunden Knochens. Sie kann aber auch anormal im Muskel auftreten (Myositis ossificans multiplex progressiva = Verknöcherung der Muskulatur). Die Calcification ist eine anormale Bildung von Ca-Phosphat ( $\pm$  Ca-Carbonat) im Bindegewebe. Die Form der Kristallite und deren Aggregation wird in beiden Fällen eine andere sein. Beim Lithopädion (Steinfoetus, Steinkind) ist der ganze Körper „versteint“, „apatitisiert“. Es wurde ein Schnitt und ein Röntgenbild des berühmten Lithopädion von Leinzell (von 1720, Länge 11 cm) aus der Sammlung der Universitäts-Frauenklinik in Tübingen gezeigt (auch das Heidelberger Pathologische Institut besitzt ein Lithopädion). Zu trennen ist ferner die Petrification von der Mumification. Es „verkalkt“ beim Lithopädion der in die freie Bauchhöhle gelangte Foetus; die Dauer der Verkalkung wird auf mehr als 8 Jahre geschätzt. Die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigte, daß im Falle einer so langsamen „Apatitisierung“ offenbar Gelegenheit zur Bildung größerer Kristallite im Bindegewebe gegeben ist als bei der normalen Knochenbildung.

Der Mediziner ist heute daran interessiert, den Mineralgehalt des Knochens (= „Knochendichte“) mit Hilfe der photometrischen Auswertung des Schwärzungsgrades einer Röntgenaufnahme zu bestimmen, und zwar in Abhängigkeit vom Alter des Menschen, von der Ernährung, von pathogenen und therapeutischen Einflüssen. Die Genauigkeit dieses Verfahrens ist jedoch abhängig von der Einwirkung einer verschiedenen Zusammensetzung der Knochenmineralsubstanz auf den Grad der Schwärzung, eine Einwirkung, die meines Wissens noch nicht bestimmt wurde. Von Bedeutung werden vor allem sein die Gehalte — nur diese genannt — an: Ca-Carbonat, an Mg, Sr, Pb für Ca, von Si, As für P.

Auch die Harnsteine, deren Existenz im Röntgenbild festgestellt wird, erzeugen je nach ihrer chemischen Zusammensetzung einen verschieden starken „Schatten“, Struvit einen sehr viel schwächeren als Calciumoxalat und Calciumphosphat, Harnsäure gibt kaum einen Schatten. Ein Harnstein, der sich nach der operativen Entfernung als sehr viel größer erwies, als nach dem Röntgenbild angenommen werden konnte, wurde mir zur Untersuchung gegeben. W. LEHMANN (†), erfahren in Röntgenstereoaufnahmen, fertigte eine solche vom Harnstein an, ehe dieser zur mineralogischen Untersuchung zersägt wurde. Mit Stereolupe sieht man sehr deutlich einen dunklen Kern innerhalb einer hellen Umhüllung (Bild wurde gezeigt). Der Kern wurde dann als Calciumphosphat, die Umhüllung als Struvit bestimmt.

Im Organismus wächst ein Kristall in einem Milieu, das immer organische Substanz enthält. Organische Substanz wird daher stets mehr oder weniger in das Kristallgitter eingebaut. Organische Substanz kann auch als sehr dünne Schicht auf dem wachsenden Kristall niedergeschlagen werden und der Kristall wächst weiter. In diesem Fall entsteht eine feine Aggregation von Kristall und organischer Substanz. Es wurde der Einbau von Glykokoll, Valin, Leucin, Asparagin und Glutaminsäure in synthetisch erzeugtem Weddellit (Calciumoxalat-Dihydrat) geprüft. Die eingebauten Mengen sind abhängig von der Molekülgröße, die Aminosäuren wurden mit Ninhydrin kolorimetrisch mit dem vollautomatischen BECKMANN-Spektrometer Mod. DK-2 bestimmt.

Die Kristallbildung im Organismus — Biokristallographie — steckt noch ganz in den Anfängen der Erforschung.

Mitarbeiter waren: R. FREIN v. HODENBERG (MPI für Silikatforschung in Würzburg) und A. MAAS (Zentral-Laboratorium für Angewandte Übermikroskopie Univ. Bonn).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Unterstützung unserer biokristallographischen Untersuchungen.

#### HANS-J. HÜHLING (Münster/Westf.): Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Zahnschmelz und Dentin.

Beim Anschliff tangential zur Zahnoberfläche werden die „Schmelzprismen“, die größten Baueinheiten des Zahnschmelzes, mehr oder weniger quer getroffen. Bei der lichtmikroskopischen Beobachtung entsprechender Dünnschliffbilder bzw. Auflichtbilder angeätzter Anschliff-Flächen erscheinen relativ breite, helle Säume um die „Schmelzprismen“. Da sie immer wieder auftraten, gelangte man allgemein zu der Auffassung, daß die „Schmelzprismen“ aus einem Kern und einer Prismenscheide aufgebaut sind. Schon von der lichtmikroskopischen Betrachtung ausgehend könnte man Zweifel gegen diese Ansicht erheben; denn beim Heben und Senken des Tubus um minimale Beträge der Mikrometerschraube wandern im Auflichtbild diese Säume so stark, daß die Saumbildung auf Höhenunterschiede zwischen dem „Prismen“-Grenzbereich und dem „Prismen“-Kern zurückzuführen ist. Den letzten Aufschluß hierüber mußten aber elektronenmikroskopische Untersuchungen ergeben.

Bei der Beobachtung von Abdruckbildern (nach dem Triafolabdruckverfahren hergestellt) angeätzter Anschliff-Flächen könnte man auf den ersten Blick den Eindruck haben, daß eine echte Scheide um die „Prismen“ verläuft; denn dunkle Säume umschließen die „Schmelzprismen“. Sie bilden aber keine einheitliche Zone. Durch Versuche ließ sich weiterhin zeigen, daß beim Ätzen Furchen im „Prismen“-Grenzbereich entstehen. Die Folie dringt in diese Furchen ein und wird beim Abziehen zu solchen haufetzenartigen Gebilden aufgerissen, die eine Scheide vortäuschen können. Um solche „Artefaktbildungen“ auszuschalten, wurde ein anderes Präparationsverfahren, das Kohlehüllenverfahren, angewandt. Nach diesem Verfahren läßt sich zeigen, daß keine einheitliche Scheide um die „Schmelzprismen“ verläuft, sondern sie sich direkt berühren. Im Kohlehüllenbild wurde weiter beobachtet, daß die Hydroxylapatitkristallite nicht streng parallel der „Prismen“-Längsachse verlaufen, sondern fiederförmig ausstrahlen, wie schon von Helmeke berichtet wird.

Bei der Beschreibung der Form der Hydroxylapatitkristallite wurde oft von backsteinartiger und rippenartiger Ausbildung gesprochen. Bei den eigenen Untersuchungen wurde stets eine prismatisch-säulige Ausbildungsform beobachtet. Bei genauerer Betrachtung konnte man oft zwei oder drei Prismenflächen erkennen, die als die Prismenflächen eines hexagonalen Prismas deutbar sind. Weiterhin ließen sich oft spitz zulaufende Kristallite beobachten; und in einigen Fällen konnten auch hier ebene Flächen erkannt werden, die als die Kristallflächen einer hexagonalen Pyramide deutbar sind. Somit dürften einmal hexagonales Prisma und hexagonale Pyramide die kristallographische Form bilden; ob auch bei den vielfach beobachteten „stumpfen“ Kristalliten die Basisflächen als Kristallflächen ausgebildet sind oder ob sie auf Abspaltung der Pyramiden bei der Präparation zurückzuführen sind, läßt sich nicht sagen. Es können beide Möglichkeiten zutreffen.

Die Strukturverhältnisse im Dentin lassen sich nicht so einfach aufklären wie im Schmelz, da hier wesentlich kleinere Bauelemente vorliegen. In einem Ultradünnschnitt von quer getroffener Dentinsubstanz erkennt man die quer getroffenen Dentinkanälchen, die Hofbezirke um die Dentinkanälchen sowie die Dentinegrundsubstanz. Der Hofbezirk ist glatter als die übrige Dentinmatrix. Er dürfte auch härter sein, da er typische Stauchungen zeigt, die für das Schnittbild harter Substanzen charakteristisch sind. Selbst bei starker Vergrößerung ließen sich in diesem Bereich keine Einkristalle beobachten. Es waren nur winzige, quergetroffene runde Gebilde (Durchmesser 6–12 m $\mu$ ) zu erkennen, die wahrscheinlich Grundfibrillen der Kollagenfasern sind. So liegt offenbar eine sehr feinkristalline Hydroxylapatitsubstanz zwischen den Fasern wie in einem Betonbau die Betonmasse zwischen dem Drahtgeflecht.



Auf sehr dünnen Mikrotomschnitten ließen sich im Bereich der Dentinmatrix bei starker Vergrößerung prismatische Hydroxylapatitkristallite erkennen, die aber wesentlich kleiner sind als die Einkristalle des Zahnschmelzes (Querdurchmesser ca.  $20\text{ m}\mu$ ). Da genügend dünne Schnitte oft eine Parallelorientierung zwischen den Kristalliten und Fasern zeigten, liegt anscheinend eine epitaktische Verknüpfung vor. Nach Perdok sollen Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen des Hydroxylapatitgitters und den Aminosäurerestgruppen der Kollagenfasern zu einer engen Verknüpfung führen.

#### Diskussionsbemerkungen:

H. SEIFERT: 1. Es werden die Verdienste von HELMCKE um die elektronenmikroskopische Erforschung des Zahnschmelzes und seine Priorität herausgestellt.

2. Die Wachstumskinematik eines subparallelen bis sphärolithähnlichen Kristallaggregats kann nur zu Kompromißflächen, nicht zu hexagonalen „Prismen“ führen. Die Ergebnisse wären zu überprüfen.

HÖHLING: Hierauf könnte man antworten, daß die Volumenänderung vor allem durch die sog. „Schmelzprismen“, die größten Baueinheiten des Zahnschmelzes, ausgeglichen wird, die an keine bestimmte äußere Form gebunden sind und deren mittlerer Querdurchmesser sich beim Übergang von der Schmelz-Dentin-Grenze zur Zahnoberfläche hin verändern kann. Hinsichtlich der Zusammenlagerung der Kristallite ließ sich immer wieder beobachten, daß sie sich in den Prismenflächen berühren, eine Voraussetzung für eine dichte, lückenlose Anordnung der Kristallite. Auf einem besonders dünnen Schnitt waren die quer getroffenen Kristallite wabenmäßig angeordnet, so daß die Auffassung einer dichten hexagonalen Anordnung nahegelegt wurde.

NEUHAUS bemerkte, daß die angewandten Untersuchungsmethoden, wie die Schnitttechnik, nicht fein genug seien, um aussagen zu können, daß keine organische Substanz zwischen den „Prismen“ ausgebildet ist. Darauf wurde erwidert, daß die Existenz der organischen Substanz nicht bestritten werden sollte — sie ist sogar sehr wichtig, da die Kollagenfibrillen offenbar die Matrix für die Anlagerung der Kristallite bilden —, sondern es sollte nur gezeigt werden, daß keine echte organische „Prismen“-scheide zwischen den sog. „Schmelzprismen“ existiert.

#### H. SEIFERT und G. LABROT (Münster/Westf.) (vorgetragen von G. LABROT): **Kristallogenetische Experimente zu einer Matrizentheorie der Silikose.**

R. JÄGER und H. SEIFERT haben vor einer Reihe von Jahren das Matrizenprinzip zur Kausalerklärung der Silikose herangezogen und damit die damals geltende Löslichkeitstheorie abgelehnt. Heute hat die Löslichkeitstheorie kaum noch Anhänger. Die Matrizentheorie sagt aus, daß durch selektive Chemisorptionsprozesse an den Oberflächen der Staubpartikel des „morphologischen Katalysators“ Quarz Cytoplasma-reaktionen stattfinden, die zu Denaturierungen der Eiweißkörper führen können. Die denaturierten Eiweißkörper stellen den Anfang der noch unbekannten Reaktionskette dar, an deren Ende das Kollagen- und  $\gamma$ -Globulinreiche Hyalin der Silikoseknoten und -schwielen steht. Daß dieses Eiweiß nach Art eines Antigens wirkt und Autoantikörper im Cytoplasma erzeugt, ist eine interessante, noch umstrittene Deutung des Ablaufs.

Für den Kristallographen war es naheliegend, die Chemisorptionsprozesse in erster Linie durch epitaktische Untersuchungen zu beweisen. Umfangreiche Versuche, die in der Gasphase durchgeführt wurden, gaben in medizinischen Kreisen oft Anlaß zu Mißverständnissen. Deshalb wurde in den letzten Jahren die Methodik der Versuche umgestellt und den Bedingungen in vivo weitgehend angepaßt. Es wurde in wäßrigen Lösungen unter atmosphärischem Druck gearbeitet, und die Konzentrationen von Eiweißlösungen wurden ähnlich denen des menschlichen Serums gewählt. Die Aminosäure- und Oligopeptidlösungen wurden auf definiert geschliffene und angeätzte Quarzoberflächen aufgetragen und dort übersättigt. Die dabei wachsenden Kristalle wurden optisch und röntgenographisch stofflich überprüft und auf ihre Orientierung zum Quarzträger untersucht.



Die Ergebnisse der Lösungsversuche deckten sich mit denen der Sublimationsversuche weitgehend. Es konnte deutlich ein selektives Verhalten der einzelnen Aminosäuren und Oligopeptide gegenüber Quarz beobachtet werden. In einzelnen Beispielen, in denen die Kristallstruktur der aufgewachsenen Aminosäuren bekannt war, konnte eine eindimensionale, nur gelegentlich auch eine zweidimensionale Strukturanalogie nachgewiesen werden.

Ganz allgemein wurde die Arbeit durch fehlende kristallographische Daten der Substanzen sehr erschwert, deren Bestimmung sich infolge unübersichtlicher Verhältnisse, Existenz mehrerer Modifikationen wie auch von Hydraten (u. U. verschiedenen Stufen), bei häufig schlechtem Kristallisationsvermögen des oft nur in sehr geringer Menge zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterials sehr zeitraubend gestaltete. Im Vortrag wurden die Verhältnisse für zwei ausgesuchte Substanzen in den Einzelheiten erläutert, für Diglycylglycin und für Glycyl-L-Tyrosin. In Tabellen wurden die teils erstmalig erarbeiteten, teils überprüften kristallstrukturellen Daten und die erst z. T. völlig klargestellten Orientierungsgesetze der erzielten Aufwachsungen vorgeführt, über die abschließend an anderer Stelle in Kürze berichtet wird. Das Glycyl-L-Tyrosin verspricht noch weitere aufschlußreiche Ergebnisse zu der Fragestellung der asymmetrischen Epitaxie und des bisher von uns im Zusammenhang mit der eindimensionalen Strukturanalogie noch nicht beobachteten Enantiomorphie-Effekts.

Da auch Zucker im Stoffwechsel eine bedeutsame Rolle spielen, werden z. Z. unter geringfügiger Abänderung der Versuchsbedingungen einige Zucker untersucht. Im Falle des hydratisierten Disaccharids, der Lactose, konnten sehr gute orientierte Aufwachsungen, sogar nach mehreren Gesetzen, beobachtet werden. An Hand einer tabellarischen Darstellung wurden die erstmalig genauer bestimmten kristallstrukturellen Daten und ihre Beziehungen zu denen der benutzten Quarzgrenzflächen zwecks Interpretation der Orientierungsgesetze erläutert.

Das wesentliche Ziel unserer Bemühungen müssen positive epitaktische Ergebnisse mit Makromolekülen sein, ähnlich dem bekannten Experiment mit Polyäthylen auf einer Spaltfläche von Steinsalz. Mit einer hohen Wahrscheinlichkeit haben wir es, wie es scheint, erreicht. Unter Bedingungen, bei denen einige Biochemiker erfolgreich Proteine kristallisierten, also unbiologischen Bedingungen, erhielten wir aus Lösungen von Serum-Albumin auf Quarz zweifellose epitaktische Phänomene, faserige Aggregate von teilweise anisotroper Beschaffenheit, meist bedeckt mit einer geligen Schicht, auf prismatischer Oberfläche beispielsweise etwa diagonal zu der Richtung der c- und der a-Achse orientiert. Die Abbildungen wurden mit einem gewissen Vorbehalt gezeigt. Diese winzig kleinen Körperchen sind noch nicht als Eiweißkörper identifiziert. Aber sie können nur Proteine sein, und wenn auch nicht die ursprünglichen Albumine, so Untereinheiten von niedrigerem Molekulargewicht. — Experimente mit globulären Eiweißkörpern wie Pepsin, Trypsin waren bis jetzt nicht erfolgreich. Mit anderen Worten scheint das Quarzgitter nicht befähigt zu sein zur Entfaltung dieser Eiweißkörper und zur Umformung derselben in faserartige gestreckte Makromolekülkomplexe.

Diskussionsbemerkungen: O'DANIEL, NOLL, SEIFERT.

#### W. LÜDKE (Jena): Nahrungsmittel und Arzneimittel vom Standpunkt der physiologischen Isomorphie.

Die physiologische Isomorphie ist jener Zweig der Biokristallographie, der das Verhalten chemischer Verbindungen in Organismen in Abhängigkeit vom Milieu des Organismus, sowie von morphologischen, strukturellen und energetischen Faktoren untersucht.

Wenn für zwei verschiedene chemische Verbindungen durch den physiologischen Test die „funktionelle Gleichwertigkeit im Rahmen eines biologisch gegebenen Morphologischen“ (NEUHAUS) nachgewiesen wird, besteht zwischen diesen Verbindungen vollständige biologische Vertretbarkeit oder totale physiologische Isomorphie. Solche Fälle sind bei einigen Arzneimitteln bekannt, z. B. bei Atebrin, in dem Cl durch  $\text{CH}_3$  ohne Wirkungseinbuße ersetzbar ist oder im Cocain, in dem der Benzoesäure-Komplex durch den Thiophencarbonsäure-Komplex ersetzt werden kann. Diese Verbindungen mit den gleichen physiologischen Wirkungen weisen große Ähnlichkeiten in der

chemischen Konstitution und im chemischen Verhalten auf. Im kristallinen Zustand sind sie isomorph (dreidimensionale Übereinstimmung oder Ähnlichkeit der Gitterdimensionen, Mischbarkeit = totale Isomorphie). Zu erwähnen ist die physiologische Gleichwertigkeit von Methionin und Seleno-Methionin in *escherichia coli*.

Die Ergebnisse der Stoffwechsel-Physiologie machen es sehr wahrscheinlich, daß die zur totalen physiologischen Isomorphie notwendigen Ähnlichkeiten der chemischen Konstitution und des chemischen Verhaltens verschiedener chemischer Verbindungen auch eine Folge der im Organismus ablaufenden Abwandlungsprozesse sein können. Bei Nahrungsmitteln, von denen Kohlehydrate, Fette und Proteine für die Mehrzahl der Arten die wichtigsten sind, trifft dies jedenfalls für den Endstoffwechsel im Zitronensäurezyklus zu. Aus ihm gehen aus Kohlehydraten, Fetten und Proteinen isomorphe und in den einzelnen Zwischenstufen chemisch-identische Verbindungen hervor. Demnach sind Nahrungsmittel verschiedenen Stoffklassen angehörende chemische Verbindungen, die von Organismen durch Stoffwechselprozesse, welche unter Energiegewinn ablaufen, zu isomorphen oder chemisch-identischen Verbindungen abgewandelt werden können.

Andere chemische Verbindungen entfalten dann physiologische Wirkungen, wenn die Ordnung ihrer funktionellen oder prosthetischen Gruppen (subkristalline Bereiche) mit den Ordnungszuständen der physiologisch aktiven Grenzflächen oder Makromolekeln koinzidieren. In diesem Falle ist eine orientierte Adsorption (epitaktische Adsorption) möglich. (Kristallographisch: partielle Isomorphie, Epitaxie oder orientiertes Aufwachsen.) Sie hat Änderungen des Verhaltens der beteiligten physiologischen Grenzflächen zur Folge. Als Arzneimittel können chemische Verbindungen bezeichnet werden, welche durch epitaktische Adsorption den Stoffwechsel von Organismen beeinflussen. Auf eine Deutung der Wirkungsweise von Enzymen vom Standpunkt der physiologischen Isomorphie wurde hingewiesen.

Die partielle physiologische Isomorphie hat wie die Epitaxie die Hauptvoraussetzung, daß die geometrischen und energetischen Beziehungen zwischen Trägersubstanz und Gastschubstanz gewahrt werden, d. h. die Schwerpunkte der kristallinen Bereiche von Träger und Gast müssen sich in gesetzmäßiger Weise periodisch wiederholen. Demgegenüber treten die Einflüsse der chemischen Konstitution zurück. Durch die Anwendung kristallographischer Methoden bei Untersuchungen zur Physiologie des Stoffwechsels können große Fortschritte erzielt werden.

#### F. W. LOCHER (Düsseldorf): **Einbau von Aluminium und Magnesium in Tricalciumsilikat.**

Mischungen aus Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat wurden bei 1500° gebrannt und schnell gekühlt. Die Zusammensetzung der Schmelze, die sich dabei bildet, wird durch den Invarianzpunkt  $\text{CaO} - \text{Tricalciumsilikat} - \text{Tricalciumaluminat}$  (1470°) des Dreistoffsystems  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  angegeben. Da sie verhältnismäßig kalkarm ist und infolge der schnellen Kühlung nicht mit den festen Phasen Tricalciumsilikat und  $\text{CaO}$  reagieren kann, muß die Mischung eine entsprechende Menge freies  $\text{CaO}$  enthalten, obwohl in den Komponenten Tricalciumsilikat und Tricalciumaluminat der Ausgangsmischung praktisch kein freies  $\text{CaO}$  vorliegt. Das Auftreten von freiem  $\text{CaO}$  zeigt infolgedessen an, daß die erhitzte Probe eine Schmelzphase enthielt. Da sich die Schmelze im wesentlichen aus dem Aluminat bildet, das nicht in das Tricalciumsilikat eingebaut wurde, kann mit Hilfe des chemisch-analytisch bestimmten Gehalts an freiem  $\text{CaO}$  festgestellt werden, wieviel Aluminium das Tricalciumsilikat höchstens in fester Lösung aufnehmen kann. Die Untersuchungen ergaben als Grenze etwa 2%, Tricalciumaluminat entsprechend 0,7—0,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die eingebauten Al-Atome besetzen die Plätze von Si-Atomen.

Magnesiumionen können im Gitter des Tricalciumsilikates die Calciumionen vertreten, die dann in den gebrannten Mischungen als freies  $\text{CaO}$  vorliegen. Mit Hilfe des Gehalts an freiem  $\text{CaO}$  wurde festgestellt, daß Tricalciumsilikat bei 1420° bis zu etwa 1,5%, bei 1500° bis zu 2,5%  $\text{MgO}$  aufnehmen kann, und zwar auch dann, wenn das Tricalciumsilikat Tonerde in fester Lösung enthält.

## Diskussionsbemerkungen: KORDES, VON ENGELHARDT, NOLL.

MÜNCHBERG (zur Anfrage von Prof. VON ENGELHARDT): Auch bei halbertechnischen Versuchen zur Stabilisierung von Dolomit gelingt die vollständige Umsetzung in Tricalciumsilikat, wenn man sehr fein pulvert und mehrfach bei 1400—1500°C brennt.

I. SACHER (Aachen): **Zusammensetzung und Reaktionen aluminothermischer Schlacken.**

Dieser Vortrag bringt einige der vorläufigen Ergebnisse über derzeit in unserem Institut (Gesteinshüttenkunde, Aachen) gemeinsam mit Herrn Professor SCHWIETE laufende Arbeiten über aluminothermische Schlacken. Eine ausführliche Veröffentlichung unserer Arbeiten wird nach deren Abschluß erfolgen.

Es wurde der Phasenaufbau einer „Titanschlacke“ mit über 50 % Korund, über 25 % TiO<sub>2</sub> usw. beschrieben, sowie Reaktionen von Probekörpern dieser Schlacke gegenüber Portlandzementklinker und Magnesit. Gegenüber PZ-Klinker kommt es bei 1500°C zu einer deutlichen Reaktion. Es erfolgt aber keine Verschmelzung Klinker—Titanstein, sondern der Klinkerrest liegt in Dikalziumsilikataub eingebettet auf dem Titanstein. In den Titanstein infiltriert lediglich Kalk, der zur Bildung von Perowskit (CaTiO<sub>3</sub>) und zur Erhöhung des CaO · 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteils führt. Die grundsätzlich gleichen Reaktionen zeigen bei ebenfalls 1500°C eine aus 70—80 % β-Tonerde und eine aus 60—70 % Spinell bestehende Schlacke. Gegenüber Magnesit zeigte sich bei der „Titanschlacke“ bei 1700°C ein deutlicher Wulst an der Grenze zwischen Magnesit und Schlacke, der zu 50—60 % aus Spinell besteht und der daneben noch Geikielit (MgTiO<sub>3</sub>) und Perowskit (CaTiO<sub>3</sub>) enthält. Dieser hochspinellhaltige Wulst bildet sich bei 1780°C ebenfalls zwischen dem Magnesit und der β-Tonerde-Schlacke.

Diskussionsbemerkungen: NEY, NOLL, O'DANIEL.

GUSTL STRUNK-LICHTENBERG (Bonn): **Spinellwerkstoffe, hergestellt nach dem Reaktionssinterverfahren.** (Mit Tafel 1 und 3 Abbildungen im Text.)

E. MEYER-HARTWIG<sup>1)</sup> entwickelte die Idee des Reaktionssinterns. Hierbei handelt es sich um ein Sinterverfahren zur Herstellung von Hochtemperaturwerkstoffen, bei dem die für den Sinterprozeß notwendige thermische Energie aus den Bildungswärmen der entstehenden Stoffe bezogen wird. Im Prinzip ist dieser Vorgang ein GOLDSCHMIDT-Verfahren, das durch die Zugabe von Dämmstoffen so gehemmt wird, daß ein technisch gut beherrschbarer Abbrand erzielt wird. Der reaktionsgesinterte Körper besteht daher immer aus mehreren Komponenten, die entweder als Mischkristallsystem oder als Gemisch von Oxyden bzw. Oxyden und Metallen vorliegen können. Durch geeignete Wahl der Ausgangsstoffe ist es möglich, Sinterkörper von erstaunlich guten, technologischen Eigenschaften zu erzeugen. Man wird daher überall dort zu Reaktionssinter-Werkstoffen greifen, wo große Beanspruchungen vorliegen.

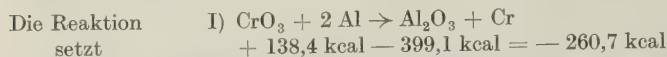
Zunächst wurde die Hemmung der Reaktion jeweils mit den Reaktionsendprodukten vorgenommen. Es zeigte sich jedoch, daß durch die Zugabe anderer Stoffe als der Reaktionsendprodukte weitere Verbesserungen erzielt werden können. Diese Stoffe werden nun so gewählt, daß durch die Reaktion eine möglichst vollständige Umwandlung in eine oder mehrere neue Kristallarten stattfindet. Hierzu müssen Reaktions- und Dämmstoffe stöchiometrisch aufeinander abgestimmt sein. Entscheidend wichtig ist aber auch die energiemäßige Abstimmung der Reaktion. Einerseits muß genügend Wärme frei werden, um eine vollständige Diffusion der Teilchen zu erreichen, andererseits muß ein Zuviel an Wärme vermieden werden, um ein richtiges Zusammensintern und einen beherrschbaren Schwund zu erzielen. Die energiemäßige Abstimmung wird nun durch geeignete Variation des Verhältnisses von Reaktions- zu Dämmstoffen erreicht. Dieses von den jeweiligen Umständen abhängige Verhältnis ist das eigentliche Rezept.

<sup>1)</sup> MEYER-HARTWIG, E.: Ber. Dt. Ker. Ges. **33**, (1956), S. 85—91.

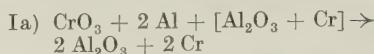


Im Gegensatz zu anderen Sinterprozessen wird beim Reaktionssintern häufig der Preßvorgang nach dem Brand vorgenommen. Die Stoffe werden als lockeres Pulver gezündet und die entstehende breiige Masse dann verpreßt. Der Vorteil dieses Vorgehens besteht in der größeren Homogenität der entstehenden Produkte, da Reaktionshäute durch das nachfolgende Pressen durchstoßen werden.

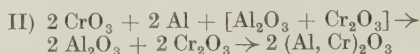
Es folgen nun einige Beispiele mit Ausgangsstoffen, die sich für das Reaktionsintern gut eignen.



in Freiheit, eine Wärmemenge, die eine Trennung des metallischen Chroms vom Korund bewirken würde. Das soll jedoch durch die Dämmung vermieden werden. Sie kann mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder metallischem Chrom vorgenommen werden. Die Dämmung findet in der Reaktionsgleichung ihren Ausdruck durch Einfassen der Dämmstoffe in eckige Klammern.

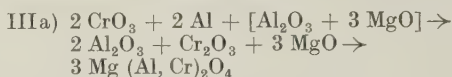


Es besteht auch die Möglichkeit, die obige Reaktion bis zu oxydischen Endprodukten ablaufen zu lassen. Man kann dann mit einem Stoff dämmen, der ähnlich gebaut ist wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nämlich  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Die Reaktion muß dann folgendermaßen angesetzt werden:

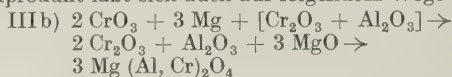


Diese Reaktion setzt — 392 kcal in Freiheit und muß noch stärker gedämmt werden als Fall I). Sie hat aber bessere Ergebnisse, da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  miteinander Mischkristalle bilden und dadurch die Festigkeit erhöht wird.

Ein wichtiger, weiterer Schritt besteht nun darin, dem in obigen Gleichungen entstehenden Sesquioxyd das Oxyd eines dazu passenden, zweiwertigen Metalles zuzumischen, so daß immer ein Spinell entstehen muß. Die Reaktion sieht dann folgendermaßen aus:



Das gleiche Endprodukt läßt sich auch auf folgendem Wege erzeugen:



Das Zusammentreten der 2- und 3-wertigen Oxyde zu der Spinellbildung setzt vermutlich ebenfalls noch eine Wärmemenge in Freiheit, die sich günstig auf den Sinterprozeß auswirkt.

Es wurde die in Gleichung IIIa) angeschriebene Reaktion durchgeführt und das daraus entstandene Produkt untersucht. Es fand sich ein Spinell, dessen Gitterkonstante nach dem Debye-Scherrer-Verfahren mit Röntgengoniometer und Zählrohr zu 8,205 Å bestimmt wurde. In Abb. 1 entspricht dieser Wert einem Mischspinell mit 60 Gew.-%  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . Die Dichte dieses Mischspinells wurde zu 4,03 g/cm<sup>3</sup> bestimmt. Der Schmelzpunkt liegt vermutlich etwas höher als für Korund, also über 2050°C. Abb. 2 zeigt das Gefüge des Mischspinells.<sup>2)</sup> Zwischen den Kristalliten ist metallisches Chrom zur Ausscheidung gekommen. Diese Metallhäutchen kitteten die Spinellkörner zusammen, so daß ein Werkstoff hoher Festigkeit entsteht. Die wenn auch günstige, so doch unprogrammgemäße Ausscheidung von metallischem Chrom kann möglicherweise durch einen Sauerstoffverlust bei der hohen Reaktionstemperatur verursacht sein.<sup>3)</sup>

<sup>2)</sup> Für die Herstellung der Anschliffe möchte ich Herrn Dipl.-Berging, G. REHWALD meinen Dank aussprechen, die Bilder wurden freundlicherweise von der Fa. Leitz mit dem Metallmikroskop MM 5 aufgenommen. Auch hierfür danke ich vielmals.

<sup>3)</sup> WARSHAW, I. and KEITH, M. L.: J. Amer. Ceram. Soc. (1954), S. 161—168.



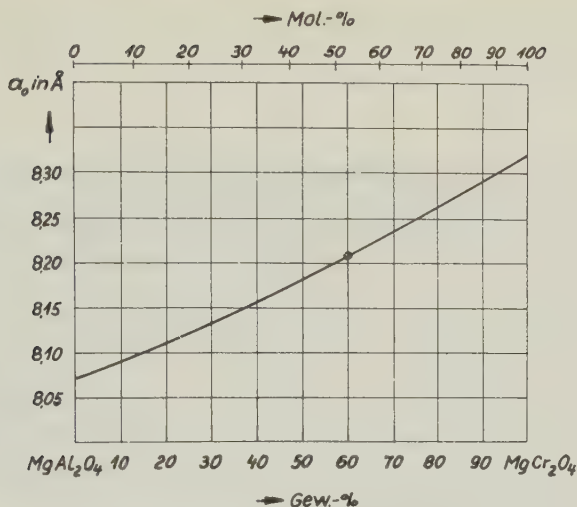


Abb. 1. Gitterkonstante des Mischspinells in Abhängigkeit von der Konzentration.

Es wurden auf dem hier beschriebenen Weg des Heißpressens Tabletten von 50 mm  $\varnothing$  und 20 mm Höhe hergestellt. Die Abb. 3 und 4 zeigen das Gefüge des angeschliffenen Materials. In der Mitte der Tabletten (Abb. 3) ist das Produkt vollständig oxydisch, während zum Rand hin (Abb. 4) auch metallische Chrompartikel auftreten, was durch geringe Ungleichgewichte in der Mischung und den Einfluß der kühlen Form erklärt werden kann.

U. d. M. ist die Spinellgrundmasse ziemlich gut reflektierend, unter + N zeigt sie teilweise purpurrote, teilweise smaragdgrüne Innenreflexe.

Diese Tabletten werden vorgebrochen und dann in einer Mörsermühle zerkleinert. Durch sorgfältiges Absieben erhält man verschiedene Fraktionen des Mischspinells, der nun als Dämmittel in einem zweiten Reaktionsinterprozeß Verwendung findet.

Es wird also wiederum ein Rezept aufgestellt mit einem exotherm reagierenden Anteil und dem Mischspinell als Dämmstoff. Sowohl die Mengen wie die freiwerdenden Energiebeträge müssen ebenso wie die verschiedenen Kornfraktionen des Dämmstoffes so aufeinander abgestimmt sein, daß bei der Reaktion praktisch kein Schwund entsteht. Eine solche Mischung wird nun nach den in der Pulvermetallurgie üblichen Methoden verarbeitet, d. h., es wird gemischt, gesiebt, pastiert, so daß eine Masse entsteht, die in stählernen Preßformen unter einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Flächenanpreßdruck von 5 t/cm<sup>2</sup> geformt werden kann.

Die vorgeformten Körper sind verhältnismäßig gut hantierungsfest. Sie können vor und nach dem Trocknen vermessen werden. Der Gesamtschwund nach dem Sintern überschreitet nicht 1,5 % der linearen Maße. Zur Einleitung der Reaktion werden sie in einen Ofen von ca. 1000°C gebracht und hierin gezündet. In 3 bis 4 sec wird der ganze Körper von der von einem Punkt ausgehenden Reaktion erfaßt. Anschließend wird der Körper langsam, d. h. innerhalb einiger Minuten aus dem Ofen genommen und ist nun fertig gesintert.

Abb. 5 zeigt das Gefüge einer solchen Probe. Hier ist mit Vorbedacht metallisches Chrom zur Ausscheidung gekommen, um einen Werkstoff in der Art eines Cermets zu erzeugen. Das Chrom ist fein verteilt und größtenteils kugelig ausgeschieden, wohl eine Folge der schlechten Benetzbarkeit von Spinell und Chrom. Es sind aber im Gefüge noch deutlich die größeren Körner des Mischspinells erkennbar, zwischen denen sich die chromhaltige Bindemassee der zweiten Reaktion ausbreitet. Bei diesen Proben zeigt sich in den Randpartien wenig oder gar kein metallisches Chrom, so daß die rein oxydische, dichte Brennhaut einen besonders guten Schutz gewährt.

Die Dichte des Körpers beträgt  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , das offene Porenvolumen 20 %, das Gesamtporenvolumen 32 %.

Zur Ermittlung der Festigkeit des Werkstoffes wurden kleine Stäbchen von 60 mm Länge und  $7 \times 7 \text{ mm}$  Querschnitt gepreßt, die in einem Biegebruchfestigkeitsgerät geprüft wurden (Abb. 6.).

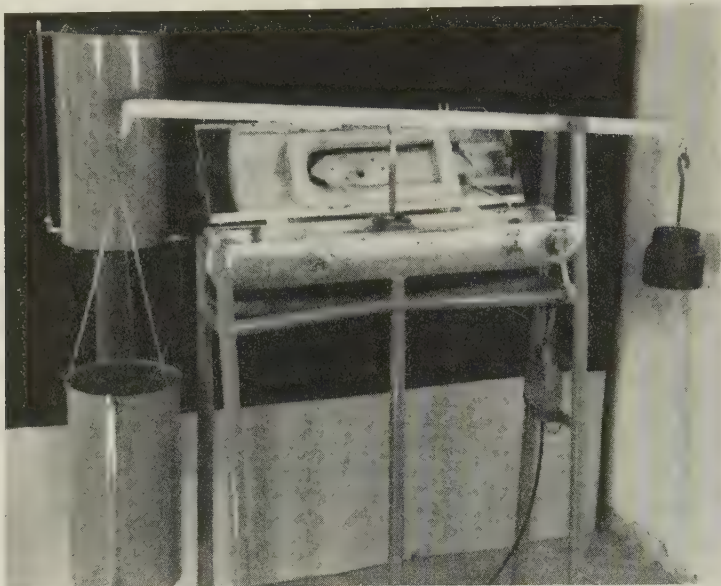


Abb. 6. Biegebruchfestigkeitsgerät.

Mit diesem Gerät kann sowohl bei Zimmertemperatur wie auch bei erhöhten Temperaturen gearbeitet werden. Mit einiger Sorgfalt sind die Meßwerte — auch die

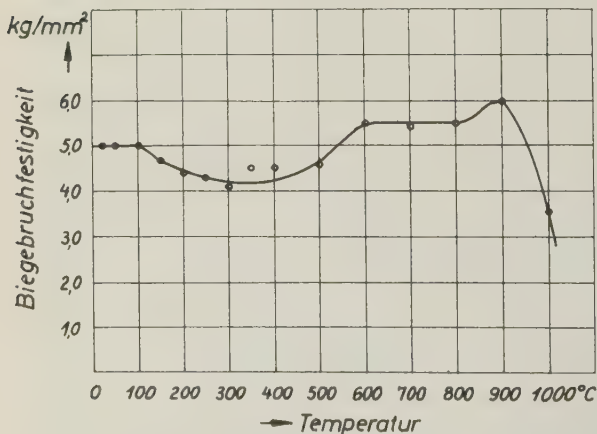


Abb. 7. Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

bei erhöhten Temperaturen gewonnenen — gut reproduzierbar. Für jeden Meßpunkt wurden durchschnittlich 20 Proben gebrochen. Die Biegebruchfestigkeit beträgt bei  $20^\circ\text{C}$   $5,0 \text{ kg/mm}^2$ , dies ist ein Wert, der andere keramische Erzeugnisse auf ähnlicher Rohstoffbasis übertrifft.

Die Kurve zeigt den Gang der Festigkeit mit der Temperatur. Bis zu  $100^\circ\text{C}$  hält sie sich auf ihrem Ausgangswert. Dann findet eine Entfestigung statt, die sich bei  $300^\circ\text{C}$  am stärksten auswirkt. Da der Werkstoff neben dem metallischen Chrom auch etwas Eisen enthält, liegt die Vermutung nahe, daß unterhalb  $500^\circ\text{C}$

eine Versprödung des Chroms durch die Aufnahme von Eisen eintritt<sup>4)</sup>, die die Festigkeit der Bindemasse herabsetzt. Bei 600°C ist die Festigkeit sogar höher als der Ausgangswert und steigt bei 900°C nochmals an. Dieses Anwachsen bei Rotglut ist eine bekannte Tatsache in der Keramik. Über 1000°C sinken die Festigkeitswerte ab.

Wichtig für den Gebrauchswert eines Werkstoffes ist auch die Temperaturwechsel-festigkeit. Untersuchungen hierüber sind im Gange und sollen zu einem späteren Zeitpunkt mitgeteilt werden.

<sup>4)</sup> HANSEN-ANDERKO; System Cr—Fe, S. 525—532, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1958.

Diskussionsbemerkungen: KÜHNE, NOLL.

#### W. RICHARTZ (Bonn): Über kristallchemische Untersuchungen und magnetische Aufbereitung von Monazit. (Mit 5 Abbildungen und 2 Tabellen im Text.)

Bei der magnetischen Aufbereitung eines brasilianischen Monazitsandes konnte die interessante Feststellung gemacht werden, daß das Mineral Monazit einen breiten Suszeptibilitätsbereich aufweist, d. h. daß seine Abscheidung schon bei geringer Feldstärke begann und erst bei hohen Feldstärken beendet war. Dieses außergewöhnliche Verhalten des Monazits war der Anlaß für die folgenden Untersuchungen.

Um größere Mengen möglichst reiner Monazitfraktionen für die verschiedensten Untersuchungen zu erhalten, wurde ein technisches Konzentrat, bestehend aus 85—90 % Monazit, 7—10 % Zirkon und geringen Anteilen an Rutil, Ilmenit und Quarz magnetisch aufbereitet.

Der zur Aufbereitung benutzte Magnetscheider kann in einem Durchgang mittels fünf hintereinandergeschalteter Magnetfelder fünf Fraktionen abtrennen, da, durch die Konstruktion des Geräts bedingt, die Feldstärken bei konstant eingestellter Stromstärke von Feld 1 bis Feld 5 zunehmen. In einer weiteren, der sechsten Fraktion, fällt das von den fünf Feldern unbeeinflusste Material an, welches dann bei erhöhter Stromstärke, d. h. bei erhöhten Feldstärken, den Magnetscheider erneut durchläuft. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis keine Trennung mehr erfolgt.

Nach der schematischen Darstellung in Abb. 1 wird Monazit erstmalig zusammen mit zersetztem Ilmenit in der Fraktion 0,75 Ampere/Magnet 2 (kurz: 0,75/2) abgeschieden, fällt in den neun folgenden Fraktionen an und ist somit erst mit der Fraktion 2 5/5 quantitativ von Zirkon, Rutil und Quarz getrennt.

In Abb. 1 ist die Fraktionengruppe unter 6 nicht zu den effektiv erhaltenen Fraktionen zu zählen, da die jeweils in der sechsten Fraktion anfallende Substanz das Ausgangsmaterial für die Weiteraufbereitung war. Eine Ausnahme stellt hier die Endfraktion 7,8/6 dar; sie ist eine tatsächlich erhaltene Fraktion. Man erhält also 10 Monazitfraktionen, die sich, wie die Fraktionierung beweist, in ihrer magnetischen Suszeptibilität unterscheiden, und zwar derart, daß die Erstabscheidung die Monazitkristalle der höchsten, die letzte Abscheidung diejenigen mit der geringsten Suszeptibilität enthält. In sechs dieser zehn Fraktionen stellt Monazit die Hauptmineralkomponente dar. (In Abb. 1 ist die Hauptmineralkomponente jeder Fraktion durch Unterstreichen gekennzeichnet.) Sie sollen Gegenstand der weiteren Untersuchungen sein. Es sind die sechs aufeinander folgenden Fraktionen: 0,75/3; 0,75/4; 0,75/5; 1,1/4; 1,1/5 und 1,5/4, die im folgenden der Einfachheit halber mit den römischen Ziffern I bis VI bezeichnet werden sollen.

Außer Monazit wird, wie der Trennungsstammbaum (Abb. 1) ebenfalls zeigt, Zirkon in überraschend vielen Fraktionen abgeschieden. Die Abtrennung des Zirkons bei geringen Feldstärken ist zunächst unverständlich, da er diamagnetisch sein sollte und infolgedessen auch durch starke Magnetfelder nicht abgeschieden werden dürfte.

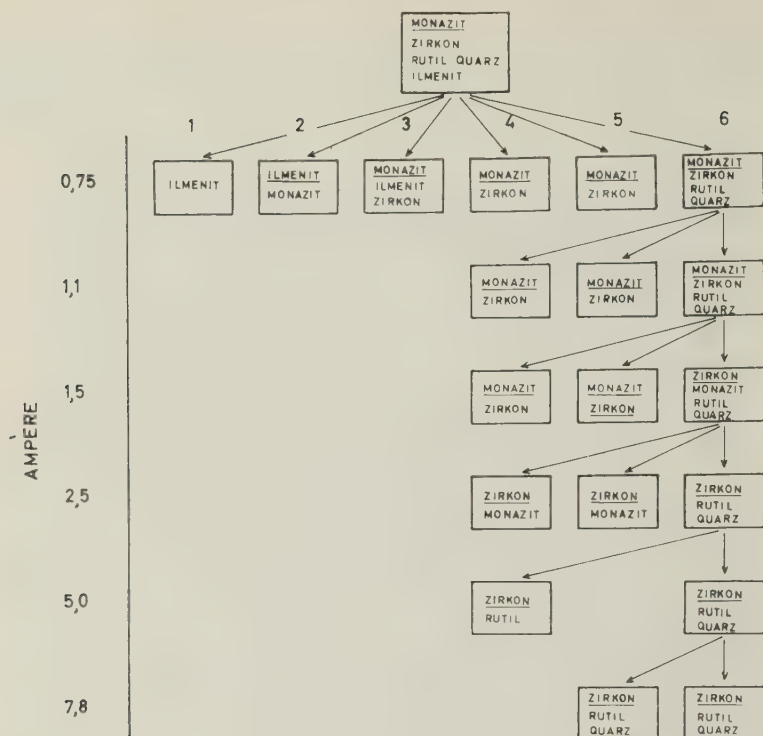


Abb. 1. Trennungs-Stammbaum des Monazitkonzentrats.

Die durchlichtmikroskopische Untersuchung der Zirkone aller Fraktionen zeigte, daß diese — ausgenommen die Zirkone der drei letzten Fraktionen — wechselnde Mengen opaker Substanzen als Einschlüsse enthalten. Letztere konnten auflichtmikroskopisch als Hämatit, Ilmenit und Magnetkies identifiziert werden. Da Ilmenit und Magnetkies ferromagnetisch sind, ist die Abscheidung der Zirkone selbst bei geringen Feldstärken gut verständlich.

Auch Monazitkörner enthalten zuweilen opake Einschlüsse oder sind von feinsten Eisen-Hydroxydschichten überzogen. Diese sind jedoch nur ganz selten und liegen im Gegensatz zu den Zirkonfraktionen in allen Monazitfraktionen in gleicher Konzentration vor, so daß sie also nicht der Grund für die magnetische Fraktionierung des Monazits sein können.

Zur Aufklärung der unterschiedlichen Suszeptibilität der Monazite wurden die magnetischen Fraktionen I bis VI qualitativ und quantitativ röntgenspektroskopisch untersucht. Die Analysen wurden mit einer von H. KIRCHER [1], Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, konstruierten und gebauten Apparat durchgeföhrt. (Herr Dr. H. KIRCHER wird demnächst an anderer Stelle über diese Apparat sowie über das Analysenverfahren ausführlich berichten.) Die Analysen der ausgewählten sechs Monazitfraktionen erbrachten den Nachweis folgender Elemente: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Th, U, Pb, Cu, Ca, Mg, Fe, Mn, Ti, Zr, P und Si. Abgesehen von Fraktion I, die etwa 30 % Ilmenit enthält, beträgt der Fe-Gehalt für alle Fraktionen unter 0,1 %, während Ti, Eu, Cu, Ca, Mg und Mn nur in Spuren vorkommen. Damit können die gefundenen starken Suszeptibilitätsunterschiede der Monazite nur noch in deren unterschiedlichen, relativen seltenen Erd-Gehalten gesucht werden.



Tabelle 1. Seltene Erd-Gehalte der Monazitfraktionen I bis VI in Atom-%, bezogen auf die Summe der seltenen Erden = 100.

Magnetische Fraktionen	I	II	III	IV	V	VI
La	19,7	24,6	26,3	27,4	28,0	28,8
Ce	41,3	44,1	47,7	48,3	49,1	50,3
Pr	4,6	4,7	4,4	4,8	4,2	4,7
Nd	21,4	16,6	14,8	12,9	12,6	11,9
Sm	5,6	2,8	2,0	2,4	1,9	1,5
Gd	3,9	3,7	3,2	3,0	3,1	2,8
Y	3,5	3,5	1,6	1,2	1,1	—
$\Sigma$	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Die quantitativen röntgenspektroskopischen Analysen der Monazitfraktionen I bis VI ergaben nun eine systematische Konzentrationsänderung der seltenen Erden, wie die folgende Tab. 1 und Abb. 2 veranschaulichen. Hier zeigt sich deutlich, daß die Gehalte der Elemente La und Ce von Fraktion I nach VI zunehmen, während die Konzentrationen an Nd sowie Sm, Gd und Y abnehmen und Pr in allen Fraktionen den konstanten Betrag von etwa 5 Atom-% beibehält. Überdies veranschaulichen Tab. 1 und Abb. 2, daß die Konzentrationszunahme von La und Ce der Konzentrationsabnahme von Nd und Sm + Gd + Y entspricht.

Diese relativen Konzentrationsänderungen sind Ursache der unterschiedlichen Suszeptibilität der Monazitfraktionen, wie die folgende Abb. 3 erläutert: Hier sind die Suszeptibilitäten für die dreiwertigen seltenen Erd-Ionen nach steigender Ordnungszahl aufgetragen. La und das hier nicht eingetragene Y sind diamagnetisch, Ce und Sm mäßig paramagnetisch, Pr und Nd stärker paramagnetisch und Gd sehr stark paramagnetisch. Damit wird es nun verständlich, daß eine Steigerung des La- und Ce-Gehalts bei konformer Abnahme von Nd, Sm, Gd und Y, wie in Tab. 1 und Abb. 2 dargestellt, eine Abnahme der Suszeptibilität bewirkt, die sich in den magnetischen Fraktionen äußert.

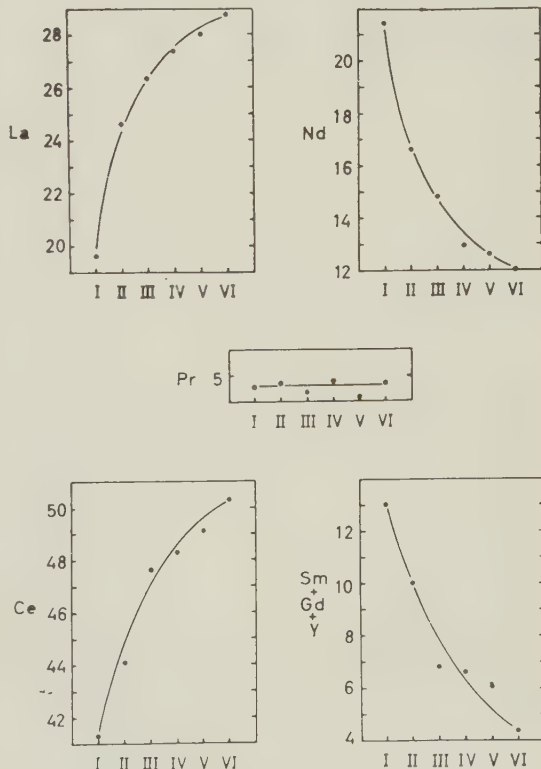


Abb. 2. Schematische Darstellung der Analysenergebnisse nach Tab. 1. Ordinaten: Gehalte in Atom-%, bezogen auf die Summe der seltenen Erden = 100. Abszissen: Magnetische Fraktionen.

Gemäß Analysenergebnissen (vgl. Tab. 1 und Abb. 2) findet von Fraktion I nach Fraktion VI ein sukzessiver Austausch Nd, Sm, Gd und Y  $\rightarrow$  La und Ce statt. Fraktion I hat einen Gehalt La + Ce = 61,0 % und den entsprechenden Gehalt Nd + Sm + Gd + Y = 34,4 % (vgl. Tab. 2). Demgegenüber weist die Fraktion V den deutlich höheren Gehalt an La + Ce = 77,1 % und den entsprechend niedrigeren Gehalt an Nd + Sm + Gd + Y = 18,7 % auf. Ein solcher Austausch läßt auf Grund der unterschiedlichen Ionen-Radien der drei-wertigen seltenen Erdelemente eine Aufweitung des Monazitgitters erwarten. In Tab. 2 (links) sind einige d-Werte des Monazits der Fraktion I denen des Monazits der Fraktion V gegenübergestellt. Hier zeigt sich eine d-Wertverschiebung von 0,01 bis 0,02 Å, die eine deutliche Gitteraufweitung beweist.

Abb. 3. Magnetische Suszeptibilität der drei-wertigen seltenen Erd-Ionen nach SELWOOD [2].

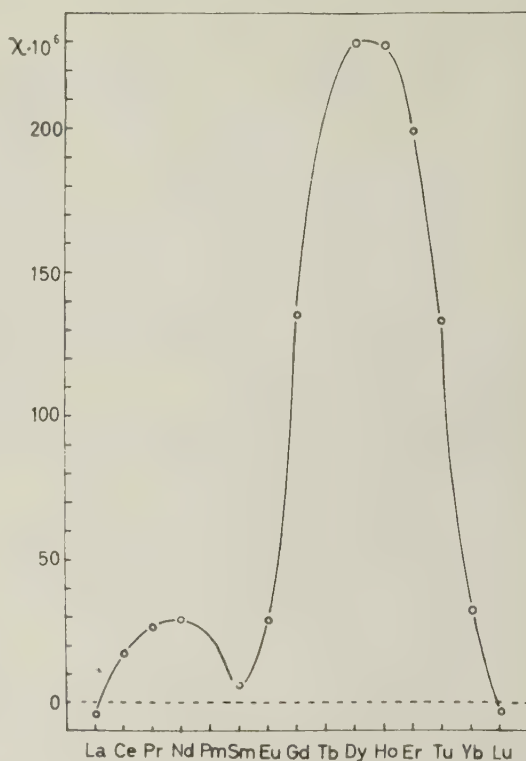


Tabelle 2. Vergleich der Konzentrationsverhältnisse der seltenen Erden mit den d-Werten der Monazitfraktionen I und V, sowie Ionenradien der im Monazit vorliegenden seltenen Erden.

I	V
4,18	4,20
3,49	3,51
3,29	3,30
3,09	3,09
2,99	3,00
2,87	2,88
2,45	2,46
1,97	1,98
1,89	1,90
1,87	1,88
1,80	1,81
1,69	1,70

d [Å]

	Atom-%	
	La + Ce	Nd + Sm + Gd + Y
I	61,0	34,4
V	77,1	18,7

$r_{La} = 1,22 \text{ Å}$ ;  $r_{Ce} = 1,18 \text{ Å}$ ;  $r_{Pr} = 1,16 \text{ Å}$ ;  
 $r_{Nd} = 1,15 \text{ Å}$ ;  $r_{Sm} = 1,13 \text{ Å}$ ;  $r_{Gd} = 1,11 \text{ Å}$ ;  
 $r_Y = 1,06 \text{ Å}$ ;

Radien der dreiwertigen Ionen nach  
V. M. GOLDSCHMIDT.

In diesem Zusammenhang sei hier auf ein weiteres interessantes Phänomen hingewiesen: Röntgendiffraktometeraufnahmen des brasilianischen Monazitkonzentrats zeigen leicht diffuse Reflexe (vgl. Abb. 4, untere Aufnahme). Man ist geneigt, dies auf einen leicht metamiktisierten Zustand des Monazitgitters — bedingt durch einen Th-Gehalt von etwa 5% — zurückzuführen. Pulveraufnahmen der Monazitfraktionen zeigen jedoch — trotz des gleichen Th-Gehalts — deutlich schärfer ausgebildete Reflexe (vgl. Abb. 4, obere Aufnahme). Die diffusen Reflexe des Monazitkonzentrats können daher also nicht durch Metamiktisierung hervorgerufen werden. Die unterschiedliche Reflexschärfe der in Abb. 4 gezeigten Aufnahmen läßt sich vielmehr wie folgt erklären: Das Monazitkonzentrat setzt sich aus Kristallen zusammen, die völlig unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse  $\text{La} + \text{Ce}/\text{Nd} + \text{Sm} + \text{Gd} + \text{Y}$  aufweisen und sich infolgedessen in ihren Gitterdimensionen unterscheiden. Die Monazitkristalle einer Fraktion dagegen haben ein ziemlich einheitliches Konzentrationsverhältnis der seltenen Erden und damit entsprechend gleiche Gitterdimensionen.

Gemäß Abb. 1 wurden durch magnetische Aufbereitung des brasilianischen Monazitkonzentrats zehn Monazitfraktionen erhalten. Von diesen wurden vier (die erste und die drei letzten) nicht quantitativ analysiert. Aus dem Kurvenverlauf in Abb. 2 lassen sich jedoch durch Extrapolieren um ein Intervall nach links und drei Intervalle nach rechts, entsprechend den vier nicht quantitativ untersuchten Monazitfraktionen, deren Gehalte an seltenen Erden abschätzen. Für die Fraktion „vor I“ (vgl. Abb. 2) ergibt sich demgemäß eine beträchtliche Konzentrationsabnahme von La und Ce und eine entsprechende Konzentrationszunahme von Nd sowie  $\text{Sm} + \text{Gd} + \text{Y}$ . Dagegen sind für die drei Fraktionen „nach VI“ nur geringe Steigerungen der La- und Ce-Gehalte und entsprechend geringe Minderungen der Gehalte an Nd sowie  $\text{Sm} + \text{Gd} + \text{Y}$  zu erwarten.

In der folgenden Abb. 5 ist der durch Extrapolieren der Kurven in Abb. 2 erhaltene Konzentrationsbereich der seltenen Erden für die zehn durch magnetische Aufbereitung erhaltenen Monazitfraktionen wiedergegeben (schraffiertes Feld). Die Spitzen bzw. Täler

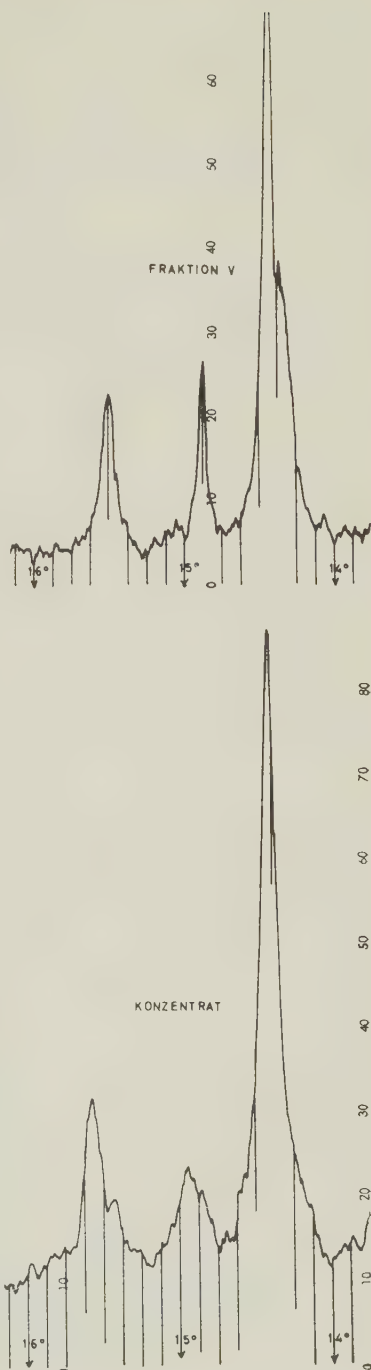


Abb. 4. Ausschnitte aus Röntgendiffraktometeraufnahmen der Monazitfraktion V und des Monazitkonzentrats.

der ausgezogenen, das schraffierte Feld umfassenden Kurven zeigen die oberen bzw. unteren Konzentrationsgrenzwerte der seltenen Erden für die untersuchten Monazite an. (Die Konzentrationsgrenzwerte für Sm, Gd und Y wurden im einzelnen nach den Analysenwerten der Tab. 1 ermittelt. Für Pr ist gemäß quantitativer Analysen spanischer und südafrikanischer Monazitkonzentrate ein kleiner Konzentrationsbereich von 4–6 Atom-% einzusetzen.) Die gestrichelt eingetragene Linie stellt Mittelwerte aus eigenen Analyseergebnissen und Literaturwerten dar.

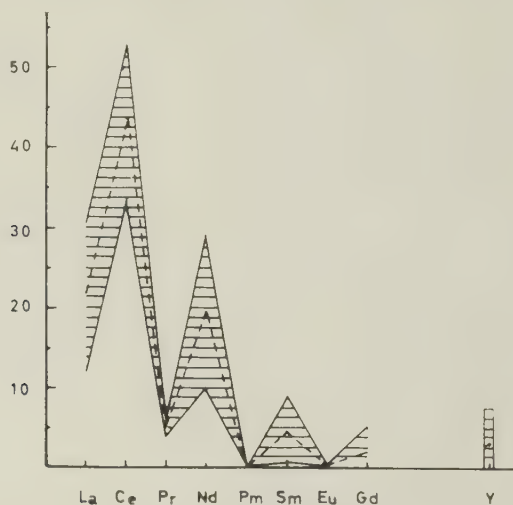


Abb. 5. Schematische Darstellung des Konzentrationsbereichs der seltenen Erden für Monazit. Ordinate: Gehalte in Atom-%, bezogen auf die Summe der seltenen Erden = 100.

Quantitative Analyseergebnisse von 24 Monazitproben verschiedenster Herkunft, die von MURATA u. Mitarbeitern [3], [4] in den letzten Jahren veröffentlicht wurden, ergeben die gleichen Konzentrationsintervalle für die seltenen Erden im Monazit, wie sie in Abb. 5 dargestellt sind. Es hat demnach den Anschein, daß sich die Konzentrationen der seltenen Erden im Monazit grundsätzlich auf den in Abb. 5 dargestellten Bereich beschränken.

Als Ursache dieses definierten Konzentrationsbereichs der seltenen Erden im Monazit lassen sich folgende Faktoren anführen:

1. Die unterschiedliche Basizität der seltenen Erden. Sie bewirkt fraktionierte Kristallisation des Monazits. Letztere kann sich aber nur mäßig durchsetzen, da ihr die folgenden Faktoren entgegenwirken:
2. Die chemische Verwandtschaft der seltenen Erden,
3. die strukturelle Gleichheit ihrer Phosphate (die Phosphate der Elemente La bis Gd haben Monazitstruktur [4]) und vor allem
4. die relative Häufigkeit der seltenen Erden.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Bundesministerium für Atomenergie und Wasserwirtschaft finanziell gefördert.

Den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, und insbesondere Herrn Dr. H. KIRCHER bin ich zu größtem Dank verpflichtet für die außerordentliche Großzügigkeit, durch die mir die röntgenspektroskopischen Untersuchungen ermöglicht wurden.

Die magnetische Aufbereitung wurde durch das freundliche Entgegenkommen der Herren Dr. SALZMANN und PAUL in den Klöckner-Humboldt-Deutz-Werken, Köln, durchgeführt.



Mein besonderer Dank gilt schließlich Herrn Prof. Dr. A. NEUHAUS für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets reges Interesse.

### Literatur

- [1] KIRCHER, H.: *Optik* **11** (1954), 196.
- [2] SELWOOD, W.: *Magnetochemistry*; sec. Ed. Intersc. Publ., New York, London 1956.
- [3] MURATA, K. J. u. Mitarb.: *Geochim. et Cosmochim. Acta* **4** (1953), 292.
- [4] — — *Geochim. et Cosmochim. Acta* **11** (1957), 141.

### Diskussionsbemerkungen:

LIPPMANN: Wurde der Monazitsand mit der natürlichen Korngröße oder zerkleinert in den Magnetscheider gegeben? Könnte man nicht durch Aufgabe zerkleinerten Monazitsandes eine noch weitergehende Trennung der seltenen Erden erwarten, da die verschiedenen seltenen Erden vielleicht zonar in den einzelnen Körnern angereichert sind? Oder beruht der Trenneffekt beim Monazit in einem Sand auf der Herkunft aus verschiedenen Ursprungsgesteinen?

Ferner: VON ENGELHARDT, NEUHAUS, HEINRICH.

JOSEF ZEMANN (Göttingen): **Die Kristallchemie des Kupfers.** (Erweiterte Fassung.) (Mit 9 Abbildungen auf 3 Beilagen sowie 1 Tabelle im Text.)

Während die Atomanordnung des elementaren Kupfers eine der ersten Kristallstrukturen war, welche bestimmt wurden (BRAGG, 1914), erfolgte der Ausbau der Kristallchemie dieses Elements sehr langsam. Bis in die jüngste Vergangenheit wurden dabei wesentlich neue Ergebnisse erzielt — in den letzten Jahren vor allem bei den Salzen des zweiwertigen Kupfers. Es scheint daher trotz der Behandlung dieses Themas in WELLS' „Structural Inorganic Chemistry“ (1950) und der Arbeit von ORGEL u. DUNITZ (1957) über die Stereochemie von Kupfer(II)-verbindungen berechtigt, zusammenfassend über den gegenwärtigen Stand der Kristallchemie dieses Elements zu berichten. Dabei wird das Schergewicht auf Minerale und anorganische Substanzen gelegt; organische Kupferverbindungen werden nur dann behandelt, wenn sie prinzipiell wichtig und interessant sind.

Das kristallchemische Verhalten des Kupfers ist in mancher Hinsicht eigenartig. Am wenigsten tritt das bei den Phasen mit metallischen Eigenschaften zutage. Das ersieht man zum Beispiel daraus, daß das Element in der weit verbreiteten kubischen Dichtestpackung kristallisiert, oder etwa daraus, daß die Atomanordnung von  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  (FRIAUF, 1927) der Prototyp für eine recht weit verbreitete Phase von intermetallischen Verbindungen (meist ohne Kupfer!) ist. Auf diese Stoffklasse soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Die schwefelhaltigen Kupferverbindungen zeigen jedoch schon auffällige Züge. Vielfach sind ihre Strukturen recht kompliziert; das ist auch der Grund, warum die Atomanordnung für die bei Zimmertemperatur stabile Modifikation von  $\text{Cu}_2\text{S}$  noch immer nicht bekannt ist.  $\text{CuS}$ , Covellin (OFTEDAL, 1932; BERRY, 1954) kristallisiert ebenso wie das isotype  $\text{CuSe}$ , Klockmannit (BERRY, 1954) in einer Struktur, in welcher nicht alle Kupferatome die gleiche Koordination haben: zwei Drittel haben eine tetraedrische Vierkoordination, das restliche Drittel jedoch hat eine planare Dreikoordination. Von den Schwefelatomen in dieser Verbindung sind zwei Drittel zu Zweierhandeln ähnlich wie im Pyrit verbunden, ein Drittel tritt einzeln auf. Die kristallchemische Formel lautet somit (ich folge der Schreibweise von MACHATSKII, 1947)  $\frac{2}{3} \text{Cu}_2^{[4]} \text{Cu}^{[3]} [\text{S}_2] \text{S}$  h. In  $\text{CuS}$  findet man beide gut belegten Koordinationen, welche Kupfer in Sulfiden und Sulfosalzen bildet.

Häufig sind Sulfide mit allein tetraedrischer Umgebung um Kupfer. Hierher gehören:  $\text{Cu}^{[4]} \text{Fe}^{[4]} \text{S}_2$  t, Kupferkies (PAULING u. BROCKWAY, 1932);  $\frac{1}{3} \text{Cu}^{[4]} [\text{Sb}^{[3]} \text{S}_2]$  rh, Wolfsbergit und  $\frac{1}{3} \text{Cu}^{[4]} [\text{Bi}^{[3]} \text{S}_2]$  rh, Emplektit (HOFMANN, 1933);  $\text{Cu}_3^{[4]} [\text{AsS}_4]$  rh, Enargit (PAULING u. WEINBAUM, 1934) und  $\text{Cu}^{[4]} \text{Fe}_2^{[4]} \text{S}_3$  rh, Cubanit (AZAROFF u. BUERGER, 1955); nach WICKMANN (1953) auch  $\text{Cu}^{[4]} \text{PbBiS}_3$  rh, Aikinit. In allen diesen

Verbindungen ist das Kupfer recht regelmäßig von vier Schwefelatomen umgeben, und zwar mit einem Cu-S-Abstand von ca. 2,3 Å. In der Struktur von  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , Cubanit wurden bei einer sorgfältigen Verfeinerung (AZAROFF u. BUEGER, 1955) folgende Werte gefunden: Cu—S = 2,28 Å (1x), 2,29 Å (1x) und 2,34 Å (2x). — Eine stark verzerrte tetraedrische Koordination für Kupfer gibt LEINWEBER (1957) für  $\text{CuPbAsS}_3$ , Seligmanit, und  $\text{CuPbSbS}_3$ , Bournonit, an. In der ersten Verbindung schwanken nach ihm die Cu-S-Abstände zwischen 2,29 Å und 2,76 Å, in der zweiten zwischen 2,25 Å und 2,65 Å. Leider sind diese Strukturen nicht genügend gut belegt, um diesen sonst kristallchemisch interessanten Befund als gesichert ansehen zu können.

Kupfer in planarer Dreikoordination wird seltener gefunden. Ein Beispiel für ein Sulfid mit Kupfer nur in dieser Koordination ist nach FRUEH (1955) die Verbindung  $\text{Cu}^{[3]}\text{Ag}^{[2]}\text{S}$  rh, Stromeyerit. An Sulfiden mit Kupfer zum Teil in tetraedrischer und zum Teil in Dreierumgebung sind neben dem CuS vor allem noch die Glieder der Fahlerzgruppe zu nennen (MACHATSCHKI, 1928; PAULING u. NEUMAN, 1934). Für das Kupfer-Arsen-Fahlerz ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , Binnit) lautet die kristallchemische Formel  $\text{Cu}_6^{[4]}\text{Cu}_6^{[3]}\text{[As}^{[3]}\text{S}_3]_4\text{S}$  k. Der Abstand Cu-S für Dreierumgebung ist noch für keine Struktur so genau bekannt wie für die in  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ . Der Wert, welcher für CuS, Covellin, angegeben wird (Cu-S = 2,19 Å (3x), BERRY, 1954) sollte jedoch auf wenige Hundertstel Ångström genau sein.

Bei höherer Temperatur gibt es in Cu-haltigen Sulfidphasen wie ganz allgemein in den Sulfiden mannigfache statistische Punktlagenbesetzungen; auch bei gewöhnlicher Temperatur wird diese Erscheinung für manche Verbindungen angegeben. Auf diese oft recht komplizierten und unübersichtlichen Verhältnisse soll hier nicht eingegangen werden.

Die Bindung in Sulfiden ist ziemlich schwierig zu behandeln. Daß man keineswegs immer klare Wertigkeiten unterscheiden kann, dafür ist CuS ein gutes Beispiel. Hier würde man aus der Summenformel auf zweiwertiges Kupfer zu schließen haben. Die Struktur zeigt jedoch, daß die tatsächlichen Bindungsverhältnisse viel komplizierter sind. Wesentlich besser übersieht man die Verhältnisse in den Sauerstoff- und Halogenverbindungen. Bekanntlich tritt in ihnen das Kupfer ein- und zweiwertig auf, wobei die Kupfer(II)verbindungen meist stabiler sind<sup>1)</sup>.

Beispiele für einwertiges Kupfer sind die Kupfer(I)halogenide, ferner  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  usw., Beispiele für zweiwertiges Kupfer  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  und sehr viele andere.

Das kristallchemische Verhalten von einwertigem Kupfer ist verhältnismäßig einfach, und das wenige, was man darüber weiß, ist in großen Zügen seit langem bekannt.  $\text{Cu}^{1+}$  besitzt 10 Elektronen außerhalb des Rumpfes mit Ar-Konfiguration, es ist damit isoelektronisch mit  $\text{Zn}^{2+}$ . Tatsächlich ähnelt die Kristallchemie des einwertigen Kupfers in seiner ausgeprägten Tendenz zu einer tetraedrischen Koordination stark der von Zink. Die Kupfer(I)halogenide  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  und  $\text{CuI}$  (WYCKOFF u. POSNJAK, 1922) kristallisieren im Zinkblendetyp wie die isoelektronischen Zinkchalkogenide  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$  und  $\text{ZnTe}$ ; die Strukturformel lautet somit  $\text{Cu}^{[4]}\text{Cl}^{[4]}\text{Cl}^{[4]}\text{Cl}^{[4]}$  k, usw. Man kennt  $[\text{Cu}^{[4]}\text{Cl}_4]^{3-}$ -Tetraeder auch über Ecken zu unendlichen Ketten verknüpft wie in  $\text{K}_2[\text{Cu}^{[4]}\text{Cl}_3]\text{rh}$  (BRINK u. MAC GILLAVRY, 1949). Ein kettenförmiger Kationenkomplex wurde in der Trithioharnstoff-Anlagerungsverbindung von  $\text{CuCl}$  gefunden (KNOBLER, OKAYA u. PEPINSKY, 1959). Es werden in den Kristallen dieser Verbindung schraubenförmige  $[\text{Cu}^{[4]}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3]^{1+}$ -Ketten durch Chlorionen zusammengehalten; jedes Kupfer ist tetraedrisch von vier Schwefelatomen mit Abständen von 2,31 bis 2,42 Å umgeben — diese Werte passen gut zu den Cu-S-Abständen in Sulfiden.

Sauerstoffhaltige Kupfer(I)verbindungen sind noch wenig untersucht. Bei weitem wichtigstes Beispiel ist  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cuprit (BRAGG, 1915; NIGGLI, 1922). Kupfer ist darin linear von zwei Sauerstoffen umgeben, der Sauerstoff tetraedrisch von vier Kupferatomen, also  $\text{Cu}_2^{[2]}\text{O}^{[4]}$  k. Falls man die Koordinationszahl von Kupfer um Sauerstoff bei einer mindestens teilweise kovalenten Verbindung auf vier beschränkt, was sehr vernünftig erscheint, so ist in einer Koordinationsverbindung der Formel  $\text{Cu}_2\text{O}$  keine

<sup>1)</sup> Auf Angaben über dreiwertiges Kupfer in Perjodaten braucht hier nicht eingegangen zu werden, da vollständige Strukturbestimmungen an solchen Verbindungen bis jetzt nicht durchgeführt wurden (vgl. HADINEC et al. 1960).

höhere Sauerstoffumgebung als zwei um Kupfer möglich. Eine Koordinationszahl vier könnte man erreichen, wenn  $\text{Cu}_2\text{O}$  im Anti-Flußspattyp kristallisieren würde; dann wäre aber jeder Sauerstoff von acht Kupferatomen umgeben! Nur die Struktur des  $\text{Cu}_2\text{O}$  betrachtend, könnte man also geneigt sein, die lineare Zweierkoordination des Kupfers als Folge des Mangels von genügend vielen Sauerstoffatomen zur Bildung eines Koordinationstetraeders anzusehen. Es ist in diesem Zusammenhang sehr wichtig, daß Kupfer auch in der Verbindung  $\text{CuFeO}_2$ , Delafossit, welche nach PABST (1945) mit sehr großer Wahrscheinlichkeit einwertiges Kupfer enthält, eine lineare Koordination aus zwei Sauerstoffatomen besitzt, wobei die Cu-O-Abstände praktisch genau so groß sind wie in  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Die Kenntnis der Kristallstruktur von Kupfer(I)salzen von Sauerstoffsäuren wäre dringend notwendig, leider ist bisher keine einzige bestimmt worden.

Die Verbindungen des zweiwertigen Kupfers sind gegenüber denen des einwertigen stark dominierend. Dem Mineralogen ist dies aus der großen Mannigfaltigkeit der sekundären Kupfersalze gut bekannt. Deshalb soll hier auch der Kristallchemie dieser Oxydationsstufe mehr Platz eingeräumt werden.

Die Kristallchemie des zweiwertigen Kupfers wurde deshalb verhältnismäßig so spät entwickelt — die ersten verlässlichen Strukturbestimmungen stammen aus den 30er Jahren — weil die Kristalle von Kupfer(II)verbindungen meist niedrige Symmetrie haben und die Strukturen kompliziert sind. So kristallisiert selbst  $\text{CuO}$ , Tenorit monoklin, was bei AB-Verbindungen ein Ausnahmefall ist. Seine Atomanordnung wurde erst im Jahre 1935 (TUNELL, POSNJAK u. KSANDA, 1935) richtig bestimmt, nachdem ein Jahr früher (BEEVERS u. LIPSON, 1934) die Struktur von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , Kupfervitriol, veröffentlicht hatten. Diese beiden Strukturen zeigen gut das wichtigste Prinzip in der Kristallchemie des zweiwertigen Kupfers: seine starke Tendenz, sich planar quadratisch mit vier Nachbarn zu umgeben. In  $\text{CuO}$  ist jedes Kupferatom auf diese Art von vier Sauerstoffen umgeben, jeder Sauerstoff tetraedrisch von vier Kupferatomen. Im Kupfervitriol haben wir ebene  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Komplexe, wobei die Koordination um Kupfer durch zwei Sauerstoffe von Sulfatgruppen zu einem verzerrten „Oktaeder“ ergänzt wird; während die Abstände Cu- $\text{H}_2\text{O}$  aber etwa 2,0 Å messen, betragen die Abstände Cu-O, welche das Koordinationsquadrat zu einem „Oktaeder“ ergänzen, etwa 2,35 Å. Das fünfte Wasser der chemischen Bruttoformel ist nicht an Kupfer gebunden; die kristallchemische Formel ist folglich  $[\text{Cu}^{4+2}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  trkl. Für das Koordinationsquadrat um Kupfer findet man ganz allgemein, daß die Abstände Cu-O, Cu-OH und Cu- $\text{H}_2\text{O}$  etwa 2,0 Å messen, der Abstand Cu-Cl ist ungefähr 2,3 Å und der Abstand Cu-Br 2,4 Å. Eine Koordination mit vier kleineren (z.B. Cu-O = 2,0 Å) und zwei um gegenüber obigen Werten mindestens 15% größeren Abständen wollen wir der Kürze halber als (4 + 2)-Koordination bezeichnen. Bis 1950 wurden noch eine Reihe von weiteren Beispielen für diese (4 + 2)-Koordination um Kupfer gefunden:

$\text{K}_2[\text{Cu}^{4+2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  rh (HENDRICKS u. DICKINSON, 1927; CHROBAK, 1934);  
 $[\text{Cu}^{4+2}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  rh (HARKER, 1936);  $\text{Cu}^{4+2}[\text{CrO}_4]$  rh (BRANDT, 1943);  
 $\frac{1}{2}\text{Cs}[\text{Cu}^{4+2}\text{Cl}_3]$  rh (WELLS, 1947 a);  $\frac{1}{2}\text{Cu}^{4+2}\text{Cl}_2$  rh (WELLS, 1947 b);  
 $\frac{2}{3}[\text{Cu}_2^{4+2}(\text{OH})_3]\text{Br}$  m (AEBI, 1948) und  $\frac{3}{2}[\text{Cu}_2^{4+2}(\text{OH})_3]\text{Cl}$  rh (WELLS, 1949).

Außer dem  $\text{CuO}$  wurde bis zu diesem Jahre kein weiteres Beispiel für eine planare Vierkoordination um Kupfer ohne Ergänzung zu einer (4 + 2)-Koordinationszahl gefunden. Es wurden jedoch für sechs Verbindungen Strukturen angegeben, in denen das Kupfer eine unregelmäßige 5- oder eine 8-Koordination haben sollte.

Das ist etwa der Stand der Kenntnis von Kupfer(II)strukturen, wie er in der zweiten Auflage von WELLS' „Structural Inorganic Chemistry“ (1950) angegeben wird. Im letzten Jahrzehnt wurden nun wesentlich mehr Strukturbestimmungen an Kupfer(II)verbindungen durchgeführt als in der ganzen Zeit vorher. Es kann nicht Aufgabe dieses Berichtes sein, die Arbeiten einzeln zu referieren; vielmehr soll versucht werden, den heutigen Stand zusammenfassend darzustellen.

Die schon früher erkannte Neigung des zweiwertigen Kupfers zu einer planar quadratischen Koordination hat sich in der überwiegenden Mehrzahl der neu untersuchten Strukturen bestätigt. Ja, es wurde bei der Überprüfung derjenigen Strukturen, für welche früher eine andere als die quadratische Umgebung angegeben wurde, immer gefunden, daß die alten Angaben in größerem oder kleinerem Ausmaß verbesserungsbedürftig waren und daß auch für sie keine Anomalien vorliegen. Das wurde für folgende



Strukturen gezeigt:  $\infty [\text{Cu}_2^{4+2}(\text{OH})_3]\text{Cl rh}$ , Atakamit (WELLS, 1949);  $\text{Cu}_2^{4+2}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  m, Malachit (WELLS, 1951);  $\text{Cu}^{4+2}\text{F}_2$  m (BILLY u. HAENDLER, 1957) und  $\text{Cu}^{4+2}\text{Cu}^{4+1}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  m, Azurit (GATTOW u. ZEMANN, 1958). Die alten Angaben für  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$ , Olivenit (HERITSCH, 1938) und  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ , Libethenit (HERITSCH, 1939) sind noch nicht überprüft; es ist jedoch zu erwarten, daß auch sie nicht aus dem üblichen Rahmen fallen und daß sie — trotz sicher vorhandener Ähnlichkeiten — nicht mit  $\text{Al}^{6+}\text{Al}^{6+}\text{O}[\text{SiO}_4]\text{ rh}$ , Andalusit streng isotyp sind <sup>2)</sup>.

Es wurden im letzten Jahrzehnt jedoch auch „abnorme“ Koordinationen um Kupfer gefunden. Ein wichtiger Fall betrifft die Fluorverbindungen  $\text{K}_2\text{CuF}_4$  (KNOX, 1959) und  $\text{KCuF}_3$  (EDWARDS u. PEACOCK, 1959). In den gut belegten Strukturen dieser Doppelfluoride hat nämlich Kupfer nicht die verbreitete (4 + 2)-Koordination, sondern das „Koordinationsoktaeder“ ist in einer anderen Weise verzerrt, nämlich so, daß zwei (einander gegenüber liegende) Cu-F-Abstände etwas kürzer sind als die vier anderen. Es liegt hier also eine (2 + 4)-Koordination vor. Die kürzeren Abstände wurden zu 1,95–1,96 Å bestimmt, die vier längeren zu 2,07 bis 2,08 Å; die Annäherung der Koordination an ein ideales Oktaeder ist hier wesentlich enger als bei allen Kupfer-(II)salzen mit (4 + 2)-Koordination. LIEHR u. BALLHAUSEN (1958) hatten kurz vorher die Wahrscheinlichkeit dieser Koordinationsart bei stark ionogenen Cu(II)-verbindungen aus der Kristallfeldtheorie vorausgesagt. Diese Koordination ist nicht zu erwarten, wenn stark polarisierbare (bzw. zu kovalenter Bindung neigende) Gitterbausteine die Nachbarn sind, also nicht bei  $\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{OH}^-$ - oder  $\text{NH}_3$ -haltigen Verbindungen. Es ist jedoch zu bemerken, daß auch bei den  $\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{OH}^-$ - und  $\text{NH}_3$ -freien Sauerstoffsalzen des zweiwertigen Kupfers diese Koordination bisher nicht angetroffen wurde. In  $\text{Cu}^{4+2}\text{CrO}_4$  rh (BRANDT, 1943),  $\frac{1}{\infty} \text{Cu}^{4+2}[\text{As}^{5+}\text{O}_2]_2$  t (ZEMANN, 1951<sup>3)</sup>) und  $\text{Cu}^{4+2}\text{SO}_4$  rh (KOKKOROS u. RENTZEPERIS, 1958; RAMA RAO, 1961a) wurden um Kupfer stets vier nahe und zwei weitere Nachbarn gefunden. Eine Verfeinerung der Angaben für  $\text{CuSO}_4$ , welche von RAMA RAO (1961a) speziell zur Klärung dieser Frage unternommen wurde, gab nämlich kleinere Parameteränderungen gegenüber den ursprünglichen Angaben von KOKKOROS u. RENTZEPERIS, nach welchen die Koordination eine (2 + 2 + 2)-Umgebung sein sollte, und lieferte die verbreitete (4 + 2)-Koordination. In  $\frac{2}{\infty} \text{Ca}^{2+}\text{Cu}^{4+}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  t und den isotypen Sr- und Ba-Verbindungen (PABST, 1959) wurde sogar dieselbe rein planare Vierkoordination ohne irgendeine Ergänzung zu einem „Oktaeder“ gefunden, wie man sie von früher schon vom  $\text{CuO}$  kennt.

HELMHOLZ u. KRÜH (1952) geben für die Struktur von  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  rh an, daß der  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Komplex in dieser Verbindung eine abgeflacht tetraedrische Gestalt aufweist. FELSENFELD (1956) hat diesen Befund dann theoretisch behandelt. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß in anderen Chlorkomplexen des zweiwertigen Kupfers eine planar quadratische Koordination gefunden wurde, und zwar in den Strukturen von  $\frac{1}{\infty} \text{Cs}[\text{Cu}^{4+2}\text{Cl}_3]$  rh (WELLS, 1947a) und  $\text{Li}_2[\text{Cu}_2^{4+2}\text{Cl}_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  m (VOSSOS, JENNINGS u. RUNDLE, 1960). Weitere Beispiele für eine abgeflacht tetraedrische Koordination um Kupfer bieten die Strukturen von  $\text{Cu}^{4+2}\text{Cr}_2\text{O}_4$  t (PRINCE, 1957), Cu(II)-Imidazol (JARVIS u. WELLS, 1960; hier nur für einen Teil der Kupferatome) und  $\text{Cs}[\text{Cu}^{4+2}\text{Br}_4]$  rh (MOROSIN u. LINGAFELTER, 1960).

Für  $\text{PbCu}_6\text{O}_8$ , Murdochit geben CHRIST u. CLARK (1955) eine rein oktaedrische Sauerstoffkoordination für zweiwertiges Kupfer an. In der von den Autoren gefundenen

<sup>2)</sup> Die Neubearbeitung dieser beiden Mineralstrukturen wurde von Herrn Prof. Dr. H. HERITSCH in Graz in Angriff genommen.

<sup>3)</sup> In dieser Arbeit befinden sich durch einen Irrtum bei einer Transformation auf S. 419 u. S. 423 Fehler in den Koordinatenangaben von Cu und As. Die Angabe für Cu wurde in den „Structure Reports“, Vol. 15 auf S. 271 richtig gestellt. Es gehören jedoch auch die x- und y-Parameter von As vertauscht, so daß die Parameterangaben wie folgt lauten müssen:

4 Cu	auf 4 (d): o 1/2 1/4 usw.		
8 As	auf 8 (h): xyo usw.	x = 0,20	y = 0,16
8 O <sub>I</sub>	auf 8 (g): x 1/2 + x 1/4 usw.	x = 0,69	
8 O <sub>II</sub>	auf 8 (h): xyo usw.	x = 0,11	y = 0,61

Die Intensitäts- und Abstandsangaben der Arbeit werden davon nicht berührt.



Raumgruppe und Atomanordnung kann man das reguläre Oktaeder durch Parameteränderungen allenfalls zu einer (2 + 4)-Koordination deformieren. Eine bessere Belegung dieser interessanten Struktur wäre dringend notwendig.

Eine weitere sehr auffällige Struktur wurde von HANIC u. ČAKAJDOVA (1958) für das kubische  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  und das isotype Bromid angegeben. Danach beträgt der Abstand  $\text{Cu}-\text{NH}_3$  in diesen Strukturen etwa 2,0 Å (2x), die Abstände  $\text{Cu}-\text{Cl}$  und  $\text{CuBr}$  (je 4x) jedoch 2,75 bzw. 2,88 Å; es liegt also eine (2 + 4)-Koordination vor. Kupfer besetzt seine Punktlage nur zur Hälfte, und auch bei den  $\text{NH}_3$ -Gruppen müssen statistische Effekte auftreten, da sie nach der Beschreibung der Autoren auf Symmetriezentren liegen, was der pyramidalen Gestalt des  $\text{NH}_3$ -Moleküls widerspricht. Obwohl die Struktur nach der Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung in Projektionen als gut belegt bezeichnet werden muß, scheint wegen der prinzipiellen Wichtigkeit dieses Befundes eine noch bessere Bearbeitung — nach Möglichkeit mit Neutronenbeugung, um die Frage der Unordnungen der  $\text{NH}_3$ -Gruppen zu klären — als wünschenswert.

Betreffen die letzten Beispiele Fälle, wo man nicht primär die planare Vierkoordination antrifft, so wollen wir nun zu einer erst in den letzten Jahren bekannt gewordenen Koordination übergehen, in welcher das Kupfer zwar zunächst planar quadratisch von vier Nachbarn in einer Ebene umgeben ist, dann aber durch weitere Nachbarn nicht eine (4 + 2)-Koordination gebildet wird, sondern nur eine (4 + 1)-Koordination. Das erste Beispiel dafür war  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Tetramminkupfersulfat, dessen Struktur fast gleichzeitig und unabhängig voneinander von SIMERSKÁ (1954) und MAZZI (1955) bestimmt wurde. Die Befunde beider Autoren decken sich weitgehend. Kupfer ist hier planar quadratisch von vier  $\text{NH}_3$  mit einem Abstand  $\text{Cu}-\text{NH}_3 = \text{ca. } 2,0 \text{ Å}$  umgeben; auf der einen Seite dieses Quadrates befindet sich ein Wasser im Abstand von 2,3 Å, auf der anderen Seite aber im Abstand von 3,2 Å! Dieser Unterschied ist weit außerhalb der Fehlermöglichkeiten dieser Arbeiten. Weitere Beispiele für diesen Koordinationstyp findet man in Tab. 1. Nach einem vorläufigen Bericht von PEYRONEL u. PIGNEDOLI (1960) findet man in  $\text{Cu}-\text{N}-\text{N}$ -di-*n*-Propyldithiocarbamat eine analoge (4 + 1)-Umgebung; die Nachbarn sind hier aber Schwefel- und nicht Sauerstoffatome.  $[\text{Cu}^{4+ + 1}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}^{4+ + 1}\text{SeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Chalkomenit (GATTOW, 1958) zeigen eine interessante Ähnlichkeit in der Anordnung der Kupfer-Koordinationspolyeder, dadurch daß ein Wassermolekül jeweils 5. Koordinationsnachbar von einem Kupferatom ist, vom nächsten Kupfer aber einen um etwa ein Angström größeren Abstand hat, wie dies in Abb. 1 dargestellt ist.

Ein weiteres Beispiel für eine ungewöhnliche Ergänzung der planaren Vierkoordination bieten die Kupfer(II)salze von einer Reihe von Carboxylsäuren. Das erste Beispiel dafür wurde durch die Strukturbestimmung von  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Kupferazetat bekannt (VAN NIEKERK u. SCHOENING, 1953). Diese Struktur ist nämlich aus Molekülen  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aufgebaut (Abb. 2), in welchen das Kupfer planar quadratisch von vier Sauerstoffen im üblichen Abstand von ca. 2,0 Å umgeben ist. Auf der einen Seite des Quadrates befindet sich ein Wasser mit einem  $\text{Cu}-\text{O}$ -Abstand von 2,2 Å, auf der anderen Seite folgt jedoch schon in einem Abstand von 2,64 Å ein Kupfer! Dieser Abstand ist nur um wenige Prozent größer als der im elementaren Kupfer (2,56 Å), so daß man von einem zweikernigen Komplex sprechen kann. Analogen Bau zeigt nach HANIC, ŠTEMPELOVÁ u. HANICOVÁ (1960) der entsprechende Dipyridinkomplex  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Auf Grund optischer und magnetischer Messungen findet man solche zweikernige Kupferkomplexe auch bei den Salzen höherer Carboxylsäuren wie Propionsäure, Palmitinsäure, aber auch Oxalsäure u. a. (vgl. TSUCHIDA u. YAMADA, 1955; TSUCHIDA, YAMADA u. NAKAMURA, 1956; ASAI, KISHITA KUBO, 1959). Kupfer(II)formiat,  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  besitzt die gewöhnliche (4 + 2)-Koordination (KIRIYAMA, IBAMOTO u. MATSUO, 1954); Anilin-, Picolin- und Dioxan-Anlagerungsverbindungen zeigen jedoch nach magnetischen Messungen von MARTIN u. WATERMAN (1959) dieselben zweikernigen Kupferkomplexe wie in Kupfer(II)azetat. In anderen Verbindungen als Salzen von Carboxylsäuren wurden solche zweikernige Kupferkomplexe bisher nicht gefunden, namentlich auch in keinem Kupfermineral.

Die beiden letzten Stoffgruppen enthielten schon als wesentliches Element die planar quadratische Koordination, welche nach wie vor der wesentlichste Zug in der Kristallchemie des zweiwertigen Kupfers ist. Meist tritt sie so auf, daß zwei weitere, schwächer gebundene Nachbarn zu einer (4 + 2)-Koordination ergänzen. Für die

planar quadratische Koordination wird heute meist angenommen, daß sie zumindest teilweise kovalent ist unter Benützung von  $dsp^2$ -Hybriden (vgl. z. B. PAULING, 1960). Werden nämlich die 9 Elektronen, welche  $Cu^{2+}$  außerhalb des Ar-Rumpfes enthält, um vier Elektronenpaare — entsprechend der Anzahl der Bindungen — vermehrt, so erhält man 17 Elektronen, womit man die 3d- und die 4s-Schale voll auffüllen kann; für die 4p-Schale bleiben dann noch 5 Elektronen über. Es ist anzunehmen, daß die beiden äußersten 3d-Elektronen mit den beiden 4s- und vier 4p-Elektronen den energetisch günstigen  $dsp^2$ -Hybrid bilden. Ein Elektron bleibt dabei noch über; über seine kristallchemische Funktion ist man sich noch nicht völlig im klaren.

In den Fällen, wo wegen sehr starker Neigung des Bindungspartners zu Ionenbildung (z. B. Fluor) die Gitterkräfte vermutlich im wesentlichen elektrostatisch sind, wird man zur Kristallfeldtheorie greifen. Die Ternaufspaltung liefert dabei eine Deformation des „Koordinationsoktaeders“ zu einer (2 + 4)- oder (4 + 2)-Koordination; erstere besonders bei ausgeprägt elektrostatischer Bindung. ORGEL u. DUNITZ (1957) haben in ihrer Arbeit über die Stereochemie von Kupfer(II)-verbindungen ganz allgemein die Behandlung nach der Kristallfeldtheorie in den Vordergrund gestellt und kommen im wesentlichen natürlich zu den gleichen Folgerungen wie aus der Betrachtungsweise vom Standpunkt der kovalenten Bindung (z. B. PAULING, 1960).

Die Koordinationsquadrate um Kupfer können in den Kristallstrukturen so auftreten, daß alle Ecken von der gleichen Atomart besetzt sind und die „Kupferquadrate“ keine Elemente gemeinsam haben. Das kennen wir z. B. für  $Cu(H_2O)_4$  in  $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$  trkl (BEEVERS u. LIPSON, 1934), für  $Cu(NH_3)_4$  in  $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$  rh (SIMERSKÁ, 1954; MAZZI, 1955), für  $Cu(OH)_4$  in  $CuB(OH)_4Cl$  t, Bandyolith (COLLIN, 1951) und für  $CuO_4$  in  $CaCu[Si_4O_{10}]t$  (PABST, 1959). Es können jedoch die Ecken von „Kupferquadraten“ auch mit verschiedenen Atomen besetzt sein, Abb. 3 gibt dafür einige Beispiele. Diese quadratischen Kupferkomplexe können nun in mannigfacher Weise miteinander verknüpft sein, und zwar sowohl über Ecken als auch über Kanten. Das sei an den basischen Kupfersalzen etwas näher erläutert, da diese sowohl in der Mineralogie wie in der anorganischen Chemie eine etwas größere Rolle spielen.

Wir kennen, wie eben erwähnt, in  $CuB(OH)_4Cl$  eine Verbindung, in welcher das Kupfer planar quadratisch von 4OH umgeben ist. Wir vernachlässigen dabei wie in allen weiteren Betrachtungen dieses Abschnittes die 5. und 6. Nachbarn, welche ja schwächere Bindungen repräsentieren. Die  $Cu(OH)_4$ -Gruppen sind insofern isoliert, als sie mit anderen  $Cu(OH)_4$ -Gruppen kein Hydroxyl gemeinsam haben. (Über die Bor-Atome hängen sie natürlich mit starken Bindungen zusammen.) In  $Cu_2Mg_2CO_3(OH)_6 \cdot 2H_2O$  m hängen zwei solcher  $Cu(OH)_4$ -Gruppen über eine Kante zusammen und bilden einen  $[Cu_2(OH)_6]$ -Komplex (Abb. 4), der sich aber wie im vorhergehenden Beispiel nicht bindungsmäßig deutlich in der Struktur heraushebt. Im  $Cu(OH)_2$  erfolgt nach einer Strukturbestimmung von JAGGI u. OSWALD (1960) die Verknüpfung der  $Cu(OH)_4$ -Quadrate über Kanten zu deutlichen unendlichen Bändern  $\frac{1}{\infty} [Cu^{[4+2]}(OH)_2]$  rh (Abb. 4). Die Verknüpfung der  $Cu(OH)_4$ -Quadrate geht jedoch häufig bis zu zweidimensional unendlichen  $\frac{2}{\infty} [Cu_2(OH)_3]^{1+}$ -Schichten, in welchen ein Teil der Hydroxylgruppen an zwei und ein Teil an drei Kupfer gebunden ist (Abb. 5). Im Prinzip völlig gleiche Schichten dieser Art wurden in folgenden Strukturen gefunden:  $\frac{2}{\infty} [Cu_2^{[4+2]}(OH)_3]Br$  m (AEBI, 1948);  $\frac{2}{\infty} [Cu_2^{[4+2]}(OH)_3]NO_3$  m (NOWACKI u. SCHEIDEGGER, 1952),  $\frac{2}{\infty} [Cu_2^{[4+2]}(OH)_3]Cl$  m, Botallackit (EMBREY, 1957; VORONOVA u. VAJNSTEIJN, 1958) und  $\frac{2}{\infty} [Cu_4^{[4+2]}(OH)_6]SO_4$  m, Brochantit (COCO u. MAZZI, 1959). Ja, die Verknüpfung kann sogar zu einem dreidimensionalen Gerüst führen, wie es WELLS (1949) in Atakamit, einer der polymorphen Modifikationen von  $Cu_2(OH)_3Cl$ , gefunden hat; die Strukturformel dieses Minerals ist zu schreiben  $\frac{3}{\infty} [Cu_2^{[4+2]}(OH)_3]Cl$  rh (siehe Abb. 6). Für die Kristallchemie der basischen  $Cu(II)$ -salze ist wichtig, daß die Hydroxylgruppe bis zu drei — aber nicht mehr —  $Cu(OH)_4$ -Quadrate verknüpfen kann. Die Bindung  $Cu-OH-Cu$  ist immer gewinkelt. Wenn eine Hydroxylgruppe an drei Kupfer in einem Abstand von ca. 2,0 Å gebunden ist, so bilden die Kupferatome immer die Basis einer flachen (verzernten) trigonalen Pyramide und die OH-Gruppe sitzt an deren Spitze (Abb. 7). Einen interessanten Fall stellt in diesem Zusammenhang die Struktur von  $\frac{1}{\infty} PbCu^{[4+2]}(OH)_2SO_4$  m, Linarit, dar (BACHMANN u. ZEMANN, 1961; vgl. Abb. 8). Hier ist die eine Hälfte der Hydroxylgruppen an zwei Kupfer gebunden, die andere Hälfte sitzt an der Spitze einer flachen (verzernten) trigonalen Pyramide; die Ecken der Basis sind aber von zwei Kupfer und einem Blei besetzt ( $Cu-OH = 1,95 \text{ Å}$ ,

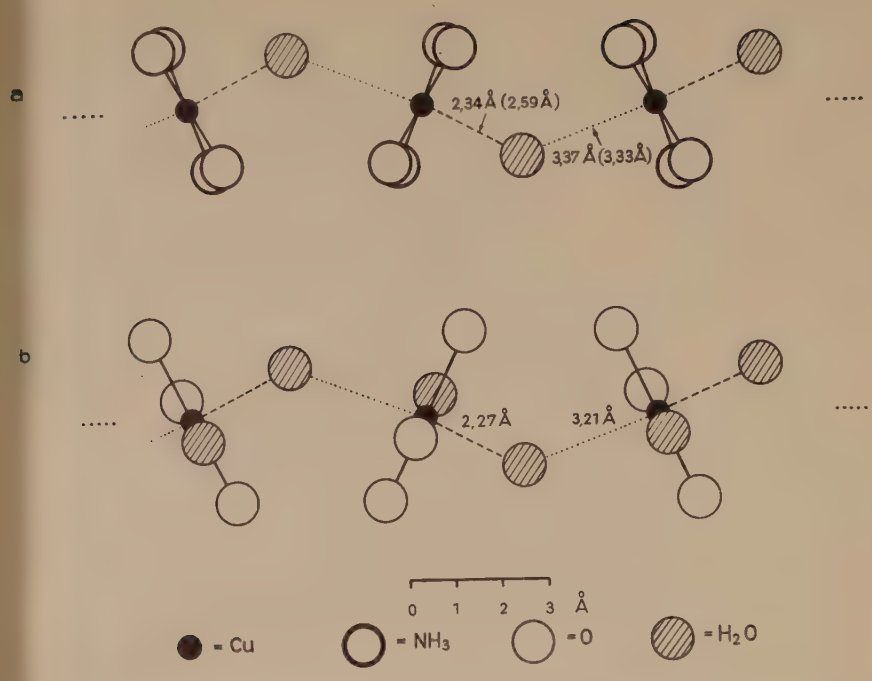


Abb. 1. Verknüpfung der Koordinationspolyeder um Kupfer in a)  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und b)  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Bei  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bedeuten die Abstände ohne Klammern die Werte nach SIMERSKÁ, die in Klammern jene nach MAZZI.

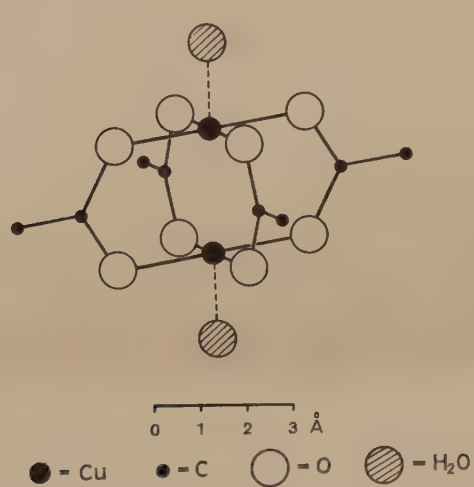


Abb. 2.  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Molekül. Von den Azetatgruppen sind nur die Kohlenstoff- und die Sauerstoffatome dargestellt.

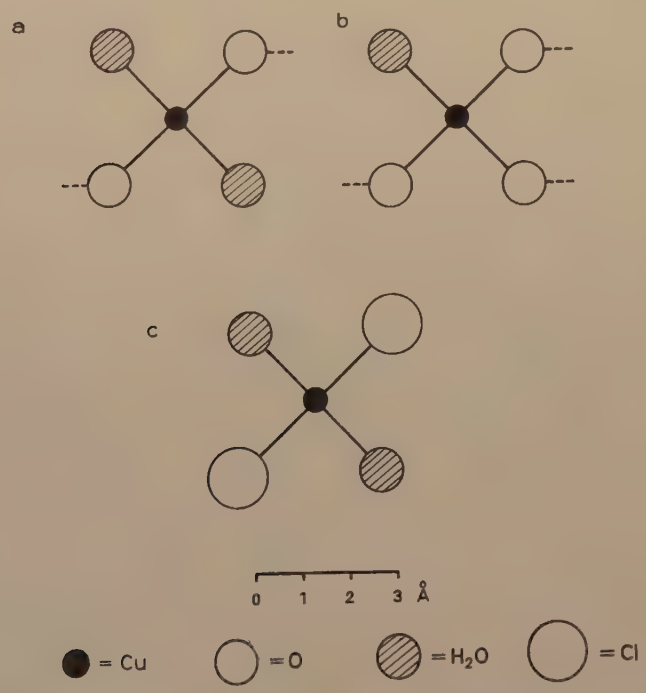


Abb. 3. Beispiele für die Besetzung der Ecken des „Kupferquadrates“ mit verschiedenen Atomarten. a)  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Kröhnkit, b)  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Chalkomenit, c)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Eriochalcit.





Pb-OH = ca. 2,40 Å). Bezeichnenderweise kann im Gegensatz zur Hydroxylgruppe ein Sauerstoff bis zu vier „Kupferquadrate“ verknüpfen; er befindet sich dann im Schwerpunkt eines Tetraeders. Diese Anordnung ist in der Struktur von CuO, Tenorit realisiert.

Wir finden bei den basischen Kupfersalzen sowohl endliche wie unendliche Kationenkomplexe, wobei sich besonders letztere bindungsmäßig gut herausheben. Man kann sie daher zweckmäßig in der kristallchemischen Formel in einer Klammer zusammenfassen, wie ich das schon im Vorhergehenden gemacht habe. Die Hydroxylgruppen mit den Anionen in eine Klammer zu setzen, wie das STRUNZ (1957) tut, wird nach obigem den Bindungsverhältnissen nicht gerecht, da die Hydroxylgruppen mit den Kupferatomen Komplexe bilden und nicht mit den Anionen. Das gilt übrigens auch für andere basische Salze und Oxydsalze.

Aber auch in den basischen Kupfer(II)salzen nehmen an der quadratischen Koordination nicht immer nur Hydroxylgruppen teil. Bei einem Cu:OH-Verhältnis größer als 3:4 ist das sogar geometrisch unmöglich, wenn man die plausible Voraussetzung macht, daß eine Hydroxylgruppe nicht mehr als drei Kupfer binden kann. Hierher gehören  $\text{Cu}_3^{[4+2]}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  m, Malachit (WELLS, 1951),  $\text{Cu}_3^{[4+2]}(\text{OH})_2\text{MoO}_4$  m Lindgrenit (CALVERT u. BARNES, 1957) und  $\text{Cu}^{[4]}_2\text{Cu}_3^{[4+1]}(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2$  m, Azurit (GATTOW u. ZEMANN, 1958). In Malachit sind etwas mehr Sauerstoffe mit einem „kurzen Abstand“ an Kupfer gebunden, als es nach obiger Voraussetzung unbedingt sein müßten — es ist nämlich ein Teil der OH-Gruppen nur an zwei Kupfer gebunden. Die Verknüpfung der  $\text{CuO}_2(\text{OH})_2$ -Quadrate in Lindgrenit und in Azurit ist im Prinzip völlig gleich, wie man sich aus Abb. 9 überzeugt. Allerdings laufen die dort dargestellten Ketten bei Lindgrenit in der Symmetrieebene, bei Azurit jedoch senkrecht dazu. Ferner ist noch wichtig darauf hinzuweisen, daß in allen basischen Kupfer(II)salzen die Hydroxylgruppen restlos an der quadratischen Kupferkoordination teilnehmen; es ist kein einziger Fall bekannt, wo eine OH-Gruppe nicht mit einem 2,0 Å-Abstand an ein Kupfer gebunden wäre. Man muß folglich der Cu-OH-Bindung eine relativ hohe Bindungsenergie zuschreiben.

Beim Überblick über alle bisher bestimmten Strukturen fällt es jedoch schwer, eine klare Reihe der Bindungsstärken im quadratischen Cu(II)-Komplex aufzustellen, wie dies ORGEL u. DUNITZ (1957) versucht haben. Ihre Reihung  $\text{Br} < \text{Cl} < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3$  ist sicher in dem Sinn richtig, daß im allgemeinen in einer Verbindung mit z. B.  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu erwarten ist, daß Ammoniak ganz bevorzugt in die quadratische Koordination eintritt. Daß die Verhältnisse im einzelnen aber komplizierter sind, ersieht man aus folgendem Beispiel: In  $2 \text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bildet Kupfer mit zwei Chloratomen und zwei Wassermolekülen den quadratischen Komplex (Strukturformel  $\text{K}_2[\text{Cu}^{[4+2]}\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  t); im  $\text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  nimmt jedoch kein Wasser an der quadratischen Koordination teil (VOSSOS, JENNINGS u. RUNDLE, 1960), sondern zwei  $\text{CuCl}_4$ -Quadrate verknüpfen sich über eine Kante (Strukturformel:  $\text{Li}_2[\text{Cu}_2^{[4+2]}\text{Cl}_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  m).

Relativ wenig weiß man noch über die möglichen Deformationen in der quadratischen Cu-Umgebung. Abweichungen von der idealen Gestalt sind die Regel. Sie betreffen sowohl Verzerrungen in der Ebene, die Deformation zu einer sehr flachen tetragonalen Pyramide (z. B. in der  $(4+1)$ -Koordination in Cu-Dimethylglyoxim; FRASSON, BARDI u. BEZZI, 1959) wie auch eine Verdrillung (z. B. in  $\text{Cu}_6^{[4+2]}[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  trig, Diopas; HEIDE u. BOLL-DORNBERGER, 1955). Der heutige Stand der Kenntnis erlaubt aber noch nicht eine Reihe von Fragen eindeutig zu beantworten, die mit diesen Deformationen verknüpft sind, wie etwa nach der Existenz eines kontinuierlichen Überganges einer nur leicht verdrillten Vierkoordination zu der abgeplatteten tetraedrischen Koordination, die auf S. 62 besprochen wurde.

Der Abstand Cu-H<sub>2</sub>O ist aus einer Neutronenbeugungsarbeit über  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (PETERSON u. LEVY, 1957) sehr genau bekannt; er beträgt in dieser Substanz 1,92<sub>5</sub> Å. GELLER u. BOND (1958) fanden in  $\text{CuF}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : Cu-H<sub>2</sub>O = 1,93 Å. Einen ähnlichen Wert fand RAMA RAO (1961 b) bei der Verfeinerung der im Prinzip schon früher bekannten Struktur von  $\text{Na}_2\text{Cu}^{[4+2]}[\text{SO}_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  m, Kröhnkit (vgl. DAHLMAN, 1952; LEONE u. SGARLATA, 1954), nämlich Cu-H<sub>2</sub>O =  $1,95 \pm 0,03$  Å.

Die Cu-OH- und Cu-O-Abstände scheinen jedoch häufig etwas größer zu sein. So finden CALVERT u. BARNES (1957) in  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{MoO}_4$ : Cu-OH = 1,94–2,00 Å, GATTOW u. ZEMANN (1958) in  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{CO}_3$ : Cu-OH-1,98–2,04 Å und COCCO u. MAZZI (1959) in

$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ : Cu-OH = 1,98—2,05 Å. Das waren Beispiele für Entfernungen zwischen Kupfer und der Hydroxylgruppe. Auch die Cu-O-Abstände werden oft größer als 1,94 Å angegeben; es finden z. B. KIRIYAMA, IBAMOTO u. MATSUO (1954) in  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ : Cu-O = 2,00—2,01 Å, CALVERT u. BARNES (1957) in  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{MoO}_4$ : Cu-O = 1,92—1,96 Å, GATTOW u. ZEMANN (1958) in  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{CO}_3$ : Cu-O = 1,88—2,01 Å, RUMANOVA u. VOLODINA (1958) in  $\text{NaCu}_2(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Natrochalcit: Cu-O = 2,02 Å und RAMA RAO (1961b) in  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : Cu-O = 1,99 Å. In der Struktur von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ , Malachit gibt WELLS (1951) für einen Abstand Cu-O sogar den Wert 2,07 Å an<sup>4)</sup>. Im einzelnen ist hier noch vieles unklar, da erst wenige Strukturen so genau bestimmt sind, daß der Fehler in den Atomabständen mit Sicherheit nicht 0,05 Å erreicht.

Einige abschließende Bemerkungen seien über den Zusammenhang zwischen Struktur und Farbe bei Cu(II)-Salzen gemacht. Man beobachtet bei ihnen bekanntlich einen sehr auffälligen Spielraum von farblos ( $\text{CuSO}_4$ ) über helle grüne und blaue Töne bis zu einem tiefen Blau (z. B.  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Azurit, Linarit) und kräftigen Grün (z. B. Malachit, Dioptas). Es handelt sich dabei mit Sicherheit um Eigenfarben. Leider sind bisher nur von wenigen dieser Verbindungen die Absorptionsspektren gemessen worden, und noch seltener unter Berücksichtigung des Pleochroismus, welcher in einer Reihe von Fällen sehr stark und charakteristisch ist. Unter den Publikationen aus neuerer Zeit ist vor allem die Arbeit von BJERRUM, BALLHAUSEN u. JØRGENSEN (1954) zu erwähnen. Darin sind zum Beispiel die Remissionsspektren von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  angegeben. Man sieht aus dem Verlauf der „optischen Dichte“, daß die Absorptionsspektren der beiden Substanzen sehr ähnlich sind, nur daß bei  $\text{CuSO}_4$  das Absorptionsmaximum im nahen Ultrarot liegt (bei etwa 875 m  $\mu$ ), während es beim 5-Hydrat gegen kürzere Wellenlängen verschoben ist (es liegt hier bei etwa 775 m  $\mu$ ), was bewirkt, daß der Kristall durch Absorption im Rot visuell blau erscheint. Allgemein scheint zu gelten, daß die Cu(II)-Salze unter sonst gleichen Koordinationsverhältnissen dann relativ hell gefärbt sind, wenn die Ergänzung der quadratischen Koordination mit verhältnismäßig kurzen Abständen erfolgt, also etwa mit 2,3 Å; Aufweitung der Abstände des 5. und 6. Nachbarn scheint (wieder bei unveränderten Verhältnissen im „Kupferquadrat“) den Farbton zu vertiefen (vgl. GATTOW u. ZEMANN, 1958). Wichtig ist ferner die Erfahrungstatsache, daß in allen jenen Fällen, wo die „Cu-Quadrate“ in der Struktur zueinander parallel stehen, der Pleochroismus stark ist, und zwar wird derjenige Lichtstrahl, der mit seinem elektrischen Vektor in der Ebene des „Cu-Quadrates“ schwingt, stark absorbiert. Man vergleiche dazu z. B. die optischen Verhältnisse und die Struktur von  $\text{CuB}(\text{OH})_4\text{Cl}$ , Bandythit (COLLIN, 1951);  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ , Diaboleit (BYSTRÖM u. WILHELM, 1950) und  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  (PABST, 1959). Der doppelkernige  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Komplex besitzt neben einem Absorptionsmaximum bei ca. 700 m  $\mu$ , welches offenbar (auch nach dem pleochroitischen Verhalten!) dem „Cu-Quadrat“ zugeordnet werden muß, noch eines bei 380 m  $\mu$ . Für dieses tritt im polarisierten Licht maximale Absorption dann ein, wenn der elektrische Vektor in der Verbindungslinie der beiden Kupferatome schwingt. Aus dem gleichen Absorptionsmaximum in den Kupfersalzen höherer Fettsäuren haben japanische Autoren auf die Existenz dieser zweikernigen Komplexe auch in diesen Verbindungen geschlossen (TSUCHIDA u. YAMADA, 1955; TSUCHIDA, YAMADA u. NAKAMURA, 1956). Das ist eines der ersten Beispiele, wo man aus dem Absorptionsverhalten Schlüsse auf die Konstitution von Kupferverbindungen gezogen hat. Es ist zu erwarten, daß dies in Zukunft in größerem Ausmaß geschehen wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich dafür, daß sie Strukturuntersuchungen, die in diesem Bericht mitverarbeitet wurden, umfangreich unterstützt hat. Mein herzlichster Dank gilt ferner den Herren Prof. Dr. R. E. RUNDLE und Dr. H. JAGGI für Mitteilungen aus ihren laufenden Arbeiten, sowie meiner Frau, Dr. A. ZEMANN, für die Verfeinerung der [001]-Projektion von Malachit.

<sup>4)</sup> Da die Struktur nur verhältnismäßig grob bestimmt ist, wurde zunächst die Projektion parallel [001] aus den Daten von WELLS verfeinert. Dabei konnte zwar der R-Wert auf 0,11 gesenkt werden, die Atomverschiebungen ergaben jedoch überraschenderweise, daß derjenige Cu-O-Abstand, welcher bei WELLS 2,07 Å mißt, nach der Verfeinerung schon in der Projektion  $2,12 \pm 0,04$  Å lang wird. Es wird aus diesem Grunde eine sorgfältige Neubearbeitung der Struktur von Malachit ausgeführt werden.

Tab. 1. Cu(II)-Verbindungen mit (4 + 1)-Koordination.

Verbindung	nahe Cu-Nachbarn	5. Cu-Nachbar	Literatur
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$ (4x)	$\text{H}_2\text{O}$	SIMERSKÁ (1954) MAZZI (1955)
$\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Callaghanit	$\text{OH}$ (4x)	$\text{H}_2\text{O}$	BRUNTON, STEIN- FINK u. BECK (1958)
$\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>5)</sup> Chalkomenit	$\text{O}$ (3x) $\text{H}_2\text{O}$ (1x)	$\text{H}_2\text{O}$	GATTOW (1958)
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ Azurit	$\text{O}$ (2x) $\text{OH}$ (2x) $\text{O}$ (2x) $\text{OH}$ (2x)	— <sup>6)</sup> $\text{O}^{7)}$	GATTOW u. ZEMANN (1958)
Cu-Dimethylglyoxim	$\text{N}$ (4x)	$\text{O}$	FRASSON, BARDI u. BEZZI (1959)

<sup>5)</sup> Nach ZEMANN u. ZEMANN (1960) ist das Mineral Teineit die isotype Tellur-  
verbindung.

<sup>6)</sup> Für ein Drittel der Cu-Atome.

<sup>7)</sup> Für zwei Drittel der Cu-Atome.

## Literatur

- AEBI, F. (1948): *Helv. Chim. Acta* **31**, 369.  
 ASAI, O., KISHITA, M. u. KUBO, M. (1959): *Naturwiss.* **46**, 12.  
 AZAROFF, L. V. u. BUEGER, M. J. (1955): *Amer. Miner.* **40**, 213  
 BACHMANN, H.-G. u. ZEMANN, J. (1961): *Acta Cryst.* **14**, im Druck.  
 BEEVERS, C. A. u. LIPSON, H. (1934): *Proc. Roy. Soc. London (A)* **146**, 570.  
 BERRY, L. G. (1954): *Amer. Miner.* **39**, 504.  
 BILLY, Cl. u. HAENDLER, H. M. (1957): *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1049.  
 BJERRUM, J., BALLHAUSEN, C. J. u. JØRGENSEN, CHR. KL. (1954): *Acta Chem. Scand.* **8**,  
 1275.  
 BRAGG, W. L. (1914): *Phil. Mag.* **28**, 355.  
 BRAGG, W. H. u. BRAGG, W. L. (1915): *X-Rays and Crystal Structure*, London.  
 BRANDT, K. (1943): *Arkiv f. Kemi, Min. och Geol.* **17A**, Nr. 6.  
 BRINK, CL. u. MAC GILLAVRY, C. H. (1949): *Acta Cryst.* **2**, 158.  
 BRUNTON, G., STEINFINK, H. u. BECK, C. W. (1958): *Acta Cryst.* **11**, 169.  
 BYSTRÖM, A. u. WILHELM, K.-A. (1950): *Arkiv f. Kemi* **2**, 397.  
 CALVERT, L. D. u. BARNES, W. H. (1957): *Canad. Miner.* **6**, 31.  
 CHRIST, C. L. u. CLARK, J. R. (1955): *Amer. Miner.* **40**, 907.  
 CHROBAK, L. (1934): *Z. Krist.* **88**, 35.  
 COCCO, G. u. MAZZI, F. (1959): *Per. di Mineralogia* **28**, 121.  
 COLLIN, R. L. (1951): *Acta Cryst.* **4**, 204.  
 DAHLMANN, B. (1952): *Arkiv f. Min. och Geol.* **1**, 339.  
 EDWARDS, A. J. u. PEACOCK, R. D. (1959): *J. Chem. Soc. Jg.* **1959**, 4126.  
 EMBREY, P. G. (1957): *British J. Appl. Phys.* **8**, 433.  
 FELSENFELD, G. (1956): *Proc. Roy. Soc. A.* **236**, 506.  
 FRASSON, E., BARDI, R. u. BEZZI, S. (1959): *Acta Cryst.* **12**, 201.  
 FRIEUF, J. B. (1927): *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 3107.  
 FRUEH, A. J. (1955): *Z. Krist.* **106**, 299.  
 GATTOW, G. (1958): *Acta Cryst.* **11**, 377.  
 GATTOW, G. u. ZEMANN, J. (1958): *Acta Cryst.* **11**, 866.  
 GELLER, S. u. BOND, W. L. (1958): *J. Chem. Phys.* **29**, 925.

- HADINEC, I., JENŠOVSKÝ, L., LINEK, A. u. SYNEČEK, V. (1960): *Naturwiss.* **47**, 377.  
 HANIC, F. u. ČAKAJDOVA, I. A. (1958): *Acta Cryst.* **11**, 610.  
 HANIC, F., ŠTEMPELOVÁ, D. u. HANICOVÁ, K. (1960): *Acta Cryst.* **13**, 1139.  
 HARKER, D. (1936): *Z. Krist.* **93**, 136.  
 HEIDE, H. G. u. BOLL-DORNBERGER, K. (1955): *Acta Cryst.* **3**, 425.  
 HELMHOLZ, L. u. KRUIH, R. F. (1952): *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1176.  
 HENDRICKS, S. B. u. DICKINSON, R. G. (1927): *J. Amer. Chem. Soc.* **48**, 2149.  
 HERITSCH, H. (1938): *Z. Krist.* **99**, 466.  
 — (1939): *Z. Krist.* **102**, 1.  
 HOFMANN, W. (1933): *Z. Krist.* **84**, 177.  
 JAGGI, H. u. OSWALD, H. R. (1960): *priv. Mitteilung.*  
 JARVIS, J. A. J. u. WELLS, A. F. (1960): *Acta Cryst.* **13**, 1027.  
 KIRIYAMA, R., IBAMOTO, H. u. MATSUO, K. (1954): *Acta Cryst.* **7**, 482.  
 KNOBLER, C. B., OKAYA, Y. u. PEPINSKY, R. (1959): *Z. Krist.* **111**, 385.  
 KNOX, K. (1959): *J. Chem. Phys.* **30**, 991.  
 KOKKOROS, P. A. u. RENTZEFERIS, P. J. (1958): *Acta Cryst.* **11**, 361.  
 LEINWEBER, G. (1957): *Z. Krist.* **108**, 161.  
 LEONE, M. u. SGARLATA, F. (1954): *Per. di Mineralogia* **23**, 223.  
 LIEHR, A. D. u. BALLHAUSEN, C. J. (1958): *Ann. Phys. (N.Y.)* **3**, 304.  
 MACHATSCHKI, F. (1928): *Z. Krist.* **68**, 204.  
 — (1947): *Mh. Chemie* **77**, 333.  
 MARTIN, R. L. u. WATERMAN, H. (1959): *J. Chem. Soc. London*, Jg. **1959**, 2960.  
 MAZZI, F. (1955): *Acta Cryst.* **8**, 137.  
 MOROSIN, B. u. LINGAFELTER, E. C. (1960): *Acta Cryst.* **13**, 807.  
 NIEKERK VAN, J. N. u. SCHOENING, F. R. L. (1953): *Acta Cryst.* **6**, 227.  
 NIGGLI, P. (1922): *Z. Krist.* **57**, 253.  
 NOWACKI, W. u. SCHEIDEGGER, R. (1952): *Helv. Chim. Acta* **35**, 375.  
 OFTEDAL, I. (1932): *Z. Krist.* **83**, 9.  
 ORGEL, L. E. u. DUNITZ, J. D. (1957): *Nature* **179**, 462.  
 PABST, A. (1946): *Amer. Miner.* **31**, 539.  
 — (1959): *Acta Cryst.* **12**, 733.  
 PAULING, L. (1960): *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. 1960.  
 PAULING, L. u. BROCKWAY, L. O. (1932): *Z. Krist.* **82**, 188.  
 PAULING, L. u. NEUMAN, E. W. (1934): *Z. Krist.* **88**, 54.  
 PAULING, L. u. WEINBAUM, S. (1934): *Z. Krist.* **88**, 48.  
 PETERSON, S. W. u. LEVY, H. A. (1957): *J. Chem. Phys.* **26**, 220.  
 PEYRONEL, G. u. PIGNEDOLI, A. (1960): *Acta Cryst.* **13**, 1027.  
 PRINCE, E. (1957): *Acta Cryst.* **10**, 554.  
 RAMA RAO, B. (1961a): *Acta Cryst.* **14**, 321.  
 RAMA RAO, B. (1961b): *Acta Cryst.* **14**, im Druck.  
 RUMANOVA, I. M. u. VOLODINA, G. F. (1958): *Dokl. Akad. Nauk* **123**, 78.  
 ŠMERSKÁ, M. (1954): *Czechosl. J. Phys.* **4**, 277.  
 STRUNZ, H. (1957): *Mineralogische Tabellen*, 3. Aufl., Akad. Verlagsges., Leipzig, 1957.  
 TSUCHIDA, R. u. YAMADA, S. (1955): *Nature* **176**, 1171.  
 TSUCHIDA, R., YAMADA, S. u. NAKAMURA, H. (1956): *Nature* **178**, 1192.  
 TUNELL, G., POSNJAK, E. u. KSANDA, C. J. (1935): *Z. Krist.* **90**, 120.  
 VORONOVA, A. A. u. VAJNŠTEJN, B. K. (1958): *Kristallografija* **3**, 444.  
 VOSSOS, P. H., JENNINGS, L. D. u. RUNDLE, R. E. (1960): *J. Chem. Phys.* **32**, 1590.  
 WELLS, A. F. (1947a): *J. Chem. Soc.*, Jg. 1947, 1662.  
 — (1947b): *J. Chem. Soc.*, Jg. 1947, 1670.  
 — (1949): *Acta Cryst.* **2**, 175.  
 — (1950): *Structural Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1950.  
 — (1951): *Acta Cryst.* **4**, 200.  
 WICKMAN, Fr. E. (1953): *Arkiv f. Mineralogi och Geol.* **1**, 501.  
 WYCKOFF, R. W. G. u. POSNJAK, E. W. (1922): *J. Amer. Chem. Soc.* **44**, 30.  
 ZEMANN, J. (1951): *Tschermaks mineralog. u. petr. Mitt.* **2**, 417.  
 ZEMANN, A. u. ZEMANN, J. (1960): *Beiträge z. Mineral. u. Petrogr.* **7**, 436.

Diskussionsbemerkungen: NEUHAUS, O'DANIEL.



O. W. FLÖRKE (Zürich): **Reaktionen von  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .**

Die Reaktion von  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (im folgenden Text immer mit T und CR abgekürzt) unterscheidet sich wesentlich von denen des T mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und auch von denen des CR mit  $\text{SnO}_2$  und  $\text{GeO}_2$ . Die Löslichkeit von CR in T ist relativ hoch, und eine Verbindung vom Pseudobrookittyp tritt nicht auf. Die Reaktion läuft nur mit Rutil, nicht aber mit Anatas oder Brookit ab. Etwa 4 Mol.-% CR werden vom Rutilgitter aufgenommen, ohne daß es sich dabei erkennbar verändert, das Reaktionsprodukt ist intensiv dunkelbraun gefärbt. Mit mehr CR wird der Homogenitätsbereich des Rutilgitters überschritten, es ergeben sich mit steigendem CR-Gehalt Titanchromoxyde, deren Röntgendiagramme denen von nichtstöchiometrischen Titanoxyden bis zu einem gewissen Grade ähnlich sind. An Luft gebrannte Titanchromoxyde zeigen gegenüber im Vakuum gebrannten Chemisorption von Sauerstoff in den Randschichten der Kristallite (dunklere Farbe, oxydierender Charakter), die durch Behandlung mit Reduktionsmitteln in wäßriger Suspension beseitigt werden kann.

Rutil und CR besitzen nahe miteinander verwandte Gitter, in beiden Fällen liegt eine deformierte hexagonal dichteste Kugelpackung der Sauerstoffionen vor. Bei der Reaktion mit Rutil wird jedoch das Chrom teilweise in höher als dreiwertiger Form eingebaut. Der an sich bei den Brenntemperaturen instabile höherwertige Oxydationszustand des Chroms wird durch den Einbau in das Rutilgitter stabilisiert.

Titanchromoxyde mit mehr als etwa 4 Mol.-% CR sind nur bei etwa 1450° C homogen. Bei tieferen Temperaturen kommt es zu Ausscheidungserscheinungen. Aufgrund dieses Verhaltens konnten die komplizierten Röntgendiagramme diskutiert werden, und es war möglich, die Ausscheidung magnetisch abzutrennen. Anhand von Einkristallaufnahmen konnte gezeigt werden, daß das Sauerstoffgitter des Rutils bei der Bildung der Titanchromoxyde weitgehend erhalten bleibt.

Ein Teil der Untersuchungen wird ausführlich in der Z. Krist., ein anderer in den Ber. Dt. Keram. Ges. veröffentlicht werden.

**Diskussionsbemerkungen:**

HAUL: Der Einfluß des Sauerstoffpartialdruckes kann in verschiedenen Druckbereichen unterschiedlich sein. Hierauf deuten die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen hin. Wir haben gefunden, daß der Sauerstoff-Diffusionskoeffizient oberhalb 25 mm recht genau proportional  $p_{\text{O}_2}^{-1/6}$  ist; augenblicklich sind wir mit Messungen bei niedrigeren Sauerstoffdrücken beschäftigt.

Ferner: JAGODZINSKI, KORDES, STRUNZ, LIETZ, SEELIGER, BECK.

K. RECKER (Bonn): **Über den Einbau von Uran in Calciumfluorid.** (Mit 1 Tabelle im Text.)

Im Hinblick auf die Rolle, die das Uran bei der Verfärbung und Fluoreszenz von Flußspat spielt und in Analogie zu den bereits von A. NEUHAUS u. K. RECKER [1] untersuchten Mischsystemen  $\text{NaF(U)}$  und  $\text{LiF(U)}$ , wurde der Einbau von Uran in Zuchtkristallen von Calciumfluorid näher untersucht. Hierzu wurden zunächst einige zentimetergroße  $\text{CaF}_2$ -Einkristalle mit wechselnden Uransalzzusätzen gezüchtet. Die Züchtung erfolgte z. T. im Vakuum nach einem abgeänderten Stockbarger-Bridgman-Verfahren, z. T. in normaler Atmosphäre aus einer  $\text{LiCl-CaF}_2$ -Mischschmelze mit Hilfe des Nacken-Kypopoulos-Verfahrens. Bei der Züchtung der Kristalle wurde das Uran teils in Form von  $\text{UO}_2$ , einem Oxyd des vierwertigen Urans, teils in Form von Uranylacetat, einer Verbindung des sechswertigen Urans, dem optisch reinen  $\text{CaF}_2$ -Ausgangsmaterial beigeemischt. Bei einigen Züchtungen wurde außerdem als Fluorierungsmittel etwas  $\text{PbF}_2$  zugegeben. Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung der gezüchteten  $\text{CaF}_2(\text{U})$ -Einkristalle und ihrer visuellen Farben.

Die im Vakuum gezüchteten Einkristalle Nr. 3–6 (Tab. 1) mit U-Gehalten < 0,1 % sind unabhängig vom  $\text{PbF}_2$ -Zusatz mikroskopisch homogen, klar durchsichtig und je nach U-Menge blaßrot bis dunkelrot gefärbt. Der Kristall Nr. 7 mit 0,1 % U zeigt eine sehr geringe Trübung, ist aber in Schichten von mehreren cm Dicke noch gut durchsichtig. Die Kristalle Nr. 8 + 9 mit U-Gehalten > 0,1 % sind heterogen und in

Tabelle 1. Zusammenstellung der gezüchteten Calciumfluorid-(U-)Einkristalle und ihrer visuellen Farben.

Nr.	Kristall	Farbe
1.	$\text{CaF}_2$ , rein	farblos
2.	$\text{CaF}_2 + 1 \text{ Gew.-% PbF}_2$	farblos
3.	$\text{CaF}_2 + 0,01 \text{ Gew.-% UO}_2 + 1 \text{ Gew.-% PbF}_2$	farblos
4.	$\text{CaF}_2 + 0,05 \text{ Gew.-% UO}_2$	blaßrot
5.	$\text{CaF}_2 + 0,05 \text{ Gew.-% UO}_2 + 1 \text{ Gew.-% PbF}_2$	blaßrot
6.	$\text{CaF}_2 + 0,1 \text{ Gew.-% UO}_2 + 1 \text{ Gew.-% PbF}_2$	rot
7.	$\text{CaF}_2 + 0,1 \text{ Gew.-% UO}_2$	dunkelrot bis violettrot
8.	$\text{CaF}_2 + 0,5 \text{ Gew.-% Uranylacetat p. a. d. i. ca. } 0,3 \text{ Gew.-% UO}_2$	d.-violettrot bis schwarz
9.	$\text{CaF}_2 + 5,0 \text{ Gew.-% Uranylacetat p. a. d. i. ca. } 3 \text{ Gew.-% UO}_2$	d.-violettrot bis schwarz
10.	$\text{CaF}_2 + 0,1 \text{ Gew.-% UO}_2$ aus $\text{LiCl-CaF}_2$ -Mischschmelze	farblos bis blaßgrün

im Vakuum  
gezüchtetin normaler  
Atm.gezüchtet

Schichten  $\geq 1$  mm undurchsichtig. Der bei normaler Atmosphäre aus einer  $\text{LiCl-CaF}_2$ -Mischschmelze mit 0,1 %  $\text{UO}_2$ -Zusatz gezogene Kristall Nr. 10 ist farblos mit Stich ins Grünliche und leicht getrübt. Die im Vakuum gezüchteten Kristalle Nr. 1—9 zeigen bei Bestrahlung mit UV-Licht keine visuell sichtbare Fluoreszenz, während der bei normaler Atmosphäre hergestellte Kristall Nr. 10 stark grün luminesziert. Werden jedoch Platten der im Vakuum gezüchteten  $\text{CaF}_2(\text{U})$ -Kristalle in normaler Atmosphäre bei  $800^\circ\text{C}$  vorsichtig getempert, dann entfärben sie sich und fluoreszieren bei Bestrahlung mit UV-Licht ebenfalls stark grün. Es liegen also bei den gezüchteten Kristallen zwei verschiedene Mischsysteme zwischen Uran und  $\text{CaF}_2$  vor. Das eine System umfaßt die in normaler Atmosphäre hergestellten als auch die bei  $800^\circ$  geglühten Kristalle. Diese Kristalle fluoreszieren. Da bekanntlich nur sechswertiges Uran fluoreszenzaktiv ist, muß das Uran in diesen Mischkristallen im sechswertigen Valenzzustand vorliegen, vermutlich sogar als  $[\text{UO}_2]^{++}$ -Komplex. Zum andern Mischsystem gehören die im Vakuum gezüchteten Kristalle. Diese Kristalle fluoreszieren nicht. Eine Aussage über den Valenzzustand des Urans ist in diesem Falle noch nicht möglich.

Zur Identifizierung der U-Gastphasen in den beiden Mischsystemen und zur Klärung des Mischmechanismus mit dem  $\text{CaF}_2$ -Gitter wurden die Kristalle mikroskopisch, röntgenographisch, spektralfotometrisch (Absorption von  $0,2$ — $15\mu$ ) und fluoreszenzanalytisch ( $0,4$ — $0,8\mu$ ) untersucht. Ergebnisse (weitere Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht):

### 1. Das anomale Mischsystem $\text{CaF}_2\text{-UO}_2$

Die mikroskopische Untersuchung der im Vakuum gezüchteten Kristalle ergab: Die homogenen  $\text{CaF}_2(\text{U})$ -Kristalle Nr. 1—6 (Tab. 1) sind vollkommen isotrop. Die heterogenen Kristalle Nr. 7—9 (Tab. 1) mit U-Gehalten  $\geq 0,1\%$  enthalten verschiedenartige Einschlüsse. Besonders zahlreich sind  $\sim 2$  — max.  $50\mu$  große, unregelmäßig geformte, dunkelbraune bis schwarze, opake Einschlüsse, die in der Regel von einem dunkler als die Kristallmatrix gefärbten Hof umgeben sind. Manchmal läßt sich ein kontinuierlich erscheinender Übergang von opaker Einlagerung zu durchsichtigen Kristallpartien beobachten. Aufgrund der mikroskopischen Untersuchung ist anzunehmen, daß diese entmischte Phase die gesuchte U-Phase ist, daß sie identisch ist mit der U-Phase im Mischverband und daß es sich hierbei um  $\text{UO}_2$  handelt.

Zur genauen Identifizierung wurden von allen im Vakuum gezüchteten Kristallen Röntgendiffraktometer-Aufnahmen unter empfindlichsten Bedingungen angefertigt. Die Röntgendiagramme der reinen  $\text{CaF}_2$ - und U-haltigen  $\text{CaF}_2$ -Kristalle Nr. 1—7 (Tab. 1) waren nach Anzahl, Lage und Intensitäten der Reflexe praktisch identisch. Die Röntgendiagramme der stark heterogenen Kristalle Nr. 8+9 (Tab. 1) wiesen außer den unveränderten  $\text{CaF}_2$ -Reflexen zusätzlich die Reflexe (200), (222) und (420) des  $\text{UO}_2$  auf, die beim  $\text{CaF}_2$  unsystematisch ausgelöscht sind. Das Auftreten dieser Reflexe

bietet also die Möglichkeit,  $\text{UO}_2$  neben  $\text{CaF}_2$  nachzuweisen, obwohl beide isotyp sind mit gleicher Gitterkonstanten ( $\text{CaF}_2$ :  $a = 5,4626 \text{ \AA}$ ;  $\text{UO}_2$ :  $a = 5,4682 \text{ \AA}$ ). Die entmischte Phase ist also  $\text{UO}_2$ . Das bedeutet, daß die bei der Züchtung dieser heterogenen Kristalle zugesetzte  $\text{U(VI)}$ -Verbindung infolge reduzierender Zuchtbedingungen in das Oxyd  $\text{UO}_2$  des vierwertigen Urans übergeführt wurde, daß dieses Oxyd also die in der Fluoritschmelze im Vakuum stabilste U-Phase ist und daß dieses Oxyd somit der Mischpartner aller im Vakuum gezüchteten Calciumfluoride ist.

Zur weiteren Untersuchung und Stützung der Befunde wurden von allen  $\text{CaF}_2(\text{U})$ -Kristallen Absorptionsspektren im UV, Sichtbaren und IR aufgenommen. Alle Kurven U-haltiger  $\text{CaF}_2$ -Kristalle zeigen einen Anstieg der Absorption unter ca.  $220 \text{ m}\mu$  und neben einer Vielzahl schwacher Maxima und Schultern etwa 4–8 charakteristische starke Maxima im UV und Sichtbaren. Die Spektren sind Molekülspektren. Alle Spektren homogener Kristalle sind identisch hinsichtlich Anzahl und Lage der Absorptionsmaxima. Die Intensitäten der Maxima nehmen schnell zu mit steigendem U-Gehalt der Kristalle, jedoch bleiben die relativen Intensitäten nicht ganz konstant. Ein Einfluß des zugesetzten  $\text{PbF}_2$  konnte nicht nachgewiesen werden. Die Spektren heterogener Kristalle weisen im Vergleich mit den Spektren homogener Kristalle starke und wechselnde Veränderungen bezüglich Lage, Anzahl und Intensität der Maxima auf (Durchlässigkeit für UV-Licht nimmt stark ab. Verlagerung einiger Hauptmaxima zu längeren Wellen, wobei bestimmte Grenzwerte nicht überschritten werden. Auftreten neuer Maxima etc.). Diese Änderungen sind nicht spezifisch für bestimmte heterogene Kristalle und hängen auch nicht vom entmischten  $\text{UO}_2$  ab. Sie werden offenbar verursacht durch verschieden starke lokale Übersättigungen an noch im Mischverband sich befindender U-Phase, also von „eingefrorenen Ungleichgewichten“ (1). Mit zunehmender Farbintensität solcher an U-Phase übersättigter homogener als heterogener Kristallpartien erfolgt eine zunehmende Intensitätsverschiebung innerhalb der Absorptionsbanden des vorliegenden Molekülspektrums. Diese Intensitätsänderungen tauschen eine Rotverschiebung einiger Maxima und das Auftreten neuer Maxima vor. Das entmischte  $\text{UO}_2$  zeigt, wie auch durch Remissionsmessungen an verschiedenen  $\text{UO}_2$ -Präparaten bestätigt werden konnte, im UV und Sichtbaren keine selektive Absorption. — Struktur und Eigenschaften der Spektren der im Vakuum gezüchteten  $\text{CaF}_2(\text{U})$ -Mischkristalle zeigen also, daß auch in den homogenen Mischkristallen das U als  $\text{UO}_2$  vorliegen muß.

Aus der Identität der Spektren von Kristallen mit und ohne  $\text{PbF}_2$ -Zusatz folgt, daß das Fluorierungsmittel ohne Wirkung auf die  $\text{UO}_2$ -Komponente war. Die Reaktion  $\text{UO}_2 + 2\text{PbF}_2 \rightarrow \text{UF}_4 \uparrow + 2\text{PbO} \uparrow$  läuft somit nicht ab. Ebenso wenig die Reaktion  $\text{UO}_2 + 2\text{CaF}_2 \rightarrow \text{UF}_4 \uparrow + 2\text{CaO}$  mit der Folgeaktion  $\text{CaO} + \text{PbF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{PbO} \uparrow$ . Die Affinität des U zum O ist offenbar so groß, daß der Sauerstoff stets am U bleibt [1]. Als Einbaumechanismus ist infolgedessen keine echte atomare Substitution von F durch O bzw. Ca durch U im Mischkristall anzunehmen, sondern wenigstens ein Molekel-Austausch  $\text{CaF}_2\text{—UO}_2$ . Aber auch ein solcher monomolekularer Austausch erscheint, wie unter [1] bereits ausführlich dargelegt wurde, ganz unwahrscheinlich, weil die Gitterenergie des  $\text{UO}_2$  von jener des  $\text{CaF}_2$  in so starkem Maße abweicht, daß wachstumstheoretisch nur ein Austausch von  $\text{UO}_2$ -Gitterbereichen in der Größenordnung mehrerer Moleküle mit entsprechenden isosteren Gitterbereichen des  $\text{CaF}_2$  denkbar ist. Das Mischsystem  $\text{CaF}_2\text{—UO}_2$  bildet somit ein weiteres Beispiel für anomale Mischkristallbildung.

Der für die rote Farbe verantwortliche „Farbkomplex“ [2] des vierwertigen U im  $\text{CaF}_2$  dürfte hiernach die allgemeine Form  $[\text{UO}_m\text{F}_n]$  besitzen, wobei  $m + n = 8$  ist und  $m \geq n$  sein kann. (Für  $m > 2$  sind zum Ladungsausgleich Anionen-Leerstellen im  $\text{CaF}_2$ -Gitter anzunehmen.)

## 2. Das partiell-isomorphe Mischsystem $\text{CaF}_2\text{—CaUO}_4$

Im Falle der grünen fluoreszenzaktiven U-haltigen  $\text{CaF}_2$ -Kristalle muß die U-Phase eine andere sein als in den Vakuum-gezüchteten Kristallen. Die mikroskopische Untersuchung des an normaler Atmosphäre gezüchteten Kristalles Nr. 10 (Tab. 1) ergab, daß der optisch vollkommen isotrope Kristall zahlreiche  $\sim 1 \mu$  große Hohlräume enthält. Diese Hohlräume sind wahrscheinlich die Ursache der geringfügigen Trübung. Das Röntgendiagramm dieses Kristalles ist nach Anzahl, Lage und Intensitäten der Reflexe wiederum praktisch identisch mit dem des reinen  $\text{CaF}_2$ . Der Kristall



Nr. 10 besitzt ein Absorptionsspektrum mit starker Absorption im UV und langsamem Ansteigen der Durchlässigkeit ab  $\sim 300 \text{ m}\mu$  ohne Auftreten einer selektiven Absorption.

Die  $\text{CaF}_2\text{-UO}_2$ -Mischkristalle werden durch Erhitzen auf  $800^\circ \text{C}$  entfärbt. Die entfärbten Kristalle zeigen das gleiche Absorptionsspektrum wie der Kristall Nr. 10. Ebenso ist ihr Lumineszenzspektrum identisch mit dem des Kristalls Nr. 10 und mit den Spektren U-aktivierter  $\text{CaF}_2$ -Pulver. Es findet bei der Erhitzung durch ineindiffundierendes OH oder O eine Oxydation des  $\text{UO}_2$  zu einem Oxyd des sechswertigen Urans und damit die Bildung der Uranylgruppe statt. Das gleiche Oxyd liegt in allen drei Präparaten vor. In Analogie zu den Mischsystemen  $\text{LiF-Li}_2\text{UO}_4$  und  $\text{NaF-Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  [1] wurde ein Calciumuranat erwartet. Diese Erwartung konnte durch Herstellung von Synthesereihen, wobei  $\text{CaF}_2$  mit  $\text{UO}_2$  oder  $\text{U}_3\text{O}_8$  und  $\text{CaO}$  mit  $\text{UO}_2$  oder  $\text{U}_3\text{O}_8$  in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen gegliht und untersucht wurden, bestätigt werden. Bei allen Synthesen gelang bisher die Herstellung von nur 2 verschiedenen Calciumuranaten, die damit als Mischpartner des  $\text{CaF}_2$  in Frage kommen. Die beiden Uranate sind das rhomboedrisch kristallisierende und strukturell bekannte  $\text{CaUO}_4$  und ein Uranat, das aufgrund von chemischen Analysen als  $\text{Ca}_2\text{UO}_5$  aufzufassen ist. Die Strukturuntersuchung dieser 2. Verbindung läuft. Sie brachte als erste Ergebnisse: rhombische Symmetrie mit  $a = 5,45 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,96 \text{ \AA}$  und  $c = 10,79 \text{ \AA}$ .

Beim Vergleich der Zellengrößen der beiden Uranate mit dem  $\text{CaF}_2$  wurden zwischen dem  $\text{Ca}_2\text{UO}_5$  und dem  $\text{CaF}_2$  keine Gitterverwandtschaften gefunden. Dagegen bestehen zwischen dem  $\text{CaUO}_4$  ( $D_{3d}$  mit  $a = 6,267 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 36^\circ 2'$ ) und dem  $\text{CaF}_2$  trotz Heterotypie und völlig verschiedenem Chemismus der beiden Partner sehr gute anormale dreidimensionale Gitteranalogien, so daß als Mischpartner des fluoreszierenden Mischsystems  $(\text{CaF}_2(\text{U}))$  das  $\text{CaUO}_4$  wahrscheinlich ist. Verwachsungsebenen sind  $(111)\text{-CaF}_2$  und  $(111)\text{-CaUO}_4$ . Die metrische Übereinstimmung dieser beiden Flächen ist sehr gut. Auch die beiden Perioden senkrecht zum korrespondierenden Ebenenpaar sind polymer gleich. Daraus folgt eine gute polymere Gleichräumigkeit der Partnerzellen, insgesamt also eine sehr gute „pseudo-dreidimensionale“ Gitteranalogie. Mit dem Mischsystem  $\text{CaF}_2\text{-CaUO}_4$  ist somit ein weiterer Fall „partiell-isomorpher“ Mischkristallbildung nachgewiesen.

#### Literatur

- [1] NEUHAUS, A. u. RECKER, K.: Z. Elektrochem. **63**, 89—97 (1959).  
[2] NEUHAUS, A.: Z. Kristallographie **113**, 195—233 (1960).

#### Diskussionsbemerkungen:

NITSCHMANN: Der Befund, daß Uran nur im 6-wertigen Zustand Luminiszenz bewirkt, gilt auch ganz allgemein für die Alkalihalogenide. Darüber berichtete L. P. SHAPIRO [Optics and spectroscopy **7** (1959), Nr. 1, p. 78—79] nach Beobachtungen an  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KF}$  und  $\text{NaCl}$ . Bei Herstellung der Proben in einer Stickstoffatmosphäre trat keine Luminiszenz auf.

Ferner: NEUHAUS, VON ENGELHARDT, ERNST, SEELIGER, STRUNZ.

A. MAAS und K. RECKER (Bonn) (vorgetragen von A. MAAS): **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an reinen und U-haltigen Alkalifluorid-Einkristallen nach Verdampfungssättigung. I. NaF und NaF- $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ .** (Mit Tafel 2—3.)

Nach A. NEUHAUS und K. RECKER [1] bilden  $\text{NaF}$  und  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  ein partiell-isomorphes Mischsystem. Das kubische  $\text{NaF}$  vermag bis zu 2% rhombisches  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , also bis zu 2% einer chemisch völlig verschiedenartigen, heterogenen Substanz optisch homogen und röntgenindifferent in das eigene Gitter einzubauen. Als Verwachsungsebenen wurden experimentell ermittelt  $(111)\text{-NaF}$  und  $(001)\text{-Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Wirt- und Gastgitter zeigen sowohl in den Verwachsungsebenen, wie auch in den Perioden senkrecht dazu, eine sehr gute metrische Übereinstimmung, woraus sich weiter eine sehr gute polymere Gleichräumigkeit der Partnerzellen ergibt. Der Einbau des  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  in das Gitter des  $\text{NaF}$  wird somit verständlich durch sehr gute „pseudo-dreidimensionale Struktur analogien“ zwischen den Partnern.

Die vorliegende elektronenmikroskopische Untersuchung verfolgte das Ziel, den Gastpartner  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  im partiell-isomorphen Mischsystem Natriumfluorid-Natrium-



diuranat sichtbar zu machen bzw. seinen Einfluß auf die Wachstumsmikromorphologie des Wirtgitters NaF aufzufinden.

Eingehende Voruntersuchungen zeigten, daß frische Spaltflächen reiner NaF-Einkristalle wie auch der genannten Mischkristalle im elektronenmikroskopischen Oberflächenabdruckbild normaler Auflösung (ca. 70 Å) als weitgehend strukturlos erscheinen. Auch die mit normalen chemischen Ätzmethoden erreichte Veränderung der Spaltflächen erwies sich als unzureichend für eine kristallographische Auswertung. Dagegen gelang es mit einer weiterentwickelten Methode der Verdampfungsätzung, eine spezifische Wachstumsmikromorphologie von reinen und U-haltigen NaF-Einkristallen zu erhalten. [2], [3]. Diese Methode wurde deshalb bei den vorliegenden Untersuchungen angewendet.<sup>1)</sup>

Die Verdampfungsätzung erfolgte jeweils unter den gleichen experimentellen Bedingungen. Frischgespaltene Einkristallplatten wurden im Hochvakuum ( $5 \times 10^{-6}$  Torr) unter definiertem zeitlichem Temperaturverlauf erhitzt. Die Maximaltemperatur der Erhitzung betrug ca. 650°C (Schmelzpunkt des NaF = 992°C), die Zeitdauer der Verdampfungsätzung bei dieser Temperatur 3 Minuten. Die dabei entstandenen Oberflächenstrukturen wurden durch unmittelbar im Hochvakuum anschließende Bedampfung mit Platin-Iridium und Kohlenstoff fixiert. Der Bedampfungsfilm diente nach späterer Weglösung des Kristalls als hochauflösender Abdruckfilm für die elektronenmikroskopische Sichtbarmachung der verdampfungsgeätzten Oberfläche im Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop. Das erreichte Auflösungsvermögen dieser Oberflächenabdrücke liegt normalerweise bei ca. 70 Å. Unter Anwendung spezieller Präparationsmethoden gelang es, benachbarte Stufenkanten noch bis zu einem Abstand von 30 Å aufzulösen.

Die Untersuchungen wurden an optisch vollständig homogenen Spaltplatten verschiedener Zuchtkörper von reinem NaF und von NaF-Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Mischkristallen durchgeführt und erstreckten sich auf etwa 200 Präparate. Hierbei erwiesen sich die Aufnahmen des reinen NaF mikromorphologisch unter sich sämtlich als identisch, ebenso waren unter sich gleichartig die Aufnahmen der NaF-Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Mischkristalle. (Auf den in Abb. 1 u. 2 dargestellten Aufnahmen ist jeweils eine Meßstrecke von 1 bzw. 10  $\mu$ , die Projektion B der Schrägbedampfungsrichtung sowie die kristallographische Orientierung des Bildes eingezeichnet.)

#### a) Die Mikromorphologie von verdampfungsgeätzten reinen NaF-Einkristallen

Abb. 1 zeigt die Mikromorphologie der {100}-Spaltfläche eines reinen NaF-Einkristalls nach Verdampfungsätzung. Die (001)-Fläche des NaF liegt etwas geneigt zur Bildfläche. Als Auflösungsformen treten sowohl großflächige Stufen (= a-Stufen, s. Abb. 1) als auch feine Stufen (= b-Stufen, s. Abb. 1) auf. Wie beim reinen NaF zu erwarten, verlaufen die Stufenbegrenzungen parallel [100] und [010]. In der Nähe einspringender Winkel und vorspringender Kanten sind die b-Stufen oft gekrümmt. Sie gehen in einigen Fällen in schwach sichtbare [110]-Kantenrichtungen über. Einspringende Winkel treten hierdurch dann ausgefüllt, vorspringende Kanten abgeflacht auf. Es ist noch ungeklärt, ob der gekrümmte Verlauf und die [110]-Kantenrichtung der b-Stufen auf Folgen von {hk0}- bzw. {hkl}-Vizinalflächen oder auf Folgen von dann allerdings quasi-atomaren Vizinalfolgen von {100}-Flächen zurückzuführen sind. Die Höhe der optisch aufgelösten b-Stufen liegt lt. elektronenmikroskopischer Stereoaufnahmen zwischen 30 und 200 Å, ihr Abstand in der Bildebene liegt in der gleichen Größenordnung.

Die a-Stufen sind meist nicht eben und glatt, sondern bestehen wiederum aus wenigen großflächigen Terrassen mit geringen Höhenunterschieden (= c in Abb. 1). An diese Terrassen schließen sich die b-Stufen an. Wegen der Höhenunterschiede auf den a-Stufen beschreiben die Berührungslinien der nach [100] verlaufenden b-Stufen mit den a-Stufen teils gekrümmte (= d in Abb. 1), teils gerade (= e in Abb. 1) von [100] abweichende Linien.

Eben und matt ausgebildete {111}-Flächen, wie sie z. B. von A. NEUHAUS [2] beim Wachstum von NaCl nach der ARTEMJEV'schen Kugelwachstumsmethode lichtoptisch beobachtet werden konnten, wurden nur sehr selten gefunden.

<sup>1)</sup> Die Verdampfungsätzung und die Herstellung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgten im Zentrallaboratorium für Angewandte Übermikroskopie der Universität Bonn.

Zusammengefaßt läßt sich feststellen: Die Kanten der großen Stufen (a) wie auch der Feinstufen (b) verlaufen, abgesehen von geringen Abweichungen bei letzteren, parallel den Richtungen [100] und [010]. Teilweise treten vorspringende Kanten abgeflacht, einspringende ausgefüllt auf, wobei [110]-Kantenrichtungen sichtbar werden. Mikromorphologisch dominierend ist für reines NaF die Gleichgewichtsform (100).

#### b) Die Mikromorphologie von verdampfungsgeätzten NaF-Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Mischkristallen

Die verdampfungsgeätzten Mischkristalle NaF-Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> besitzen im Vergleich mit dem reinen NaF eine weitgehend veränderte Lösungs-Mikromorphologie. Abb. 2 zeigt eine (001)-Spaltfläche des Mischkristalls nach Verdampfungsätzung. Für sie charakteristisch ist eine Terrassenstruktur mit typischen Halbinsel- und Inselbildungen. Die Inselbildungen stellen, wie durch elektronenmikroskopische Stereoaufnahmen nachgewiesen werden konnte, in den meisten Fällen Mulden, in wenigen Fällen Erhöhungen dar. Die seitlichen Begrenzungsflächen der Terrassen sind teils gerundet, teils eben. Konvexe und konkave Inselbildungen liefern den gleichen Befund. Durch Richtungsmarkierung der Oberflächenabdrücke und Aufnahmenvergleich ließen sich die auftretenden Kanten und Flächen indizieren. Die Richtungen sind in Abb. 2 eingetragen. (001) liegt ungefähr parallel zur Bildebene. Die den Richtungen [100] und [010] parallellaufenden Kanten sind nicht gerade, sondern gerundet mit meist deutlich sichtbarem Knick in der Mitte. Die (100)- und (010)-Würfelflächen treten nicht auf. Sie werden ersetzt durch Vizinalen, welche offensichtlich pyramidalen Natur sind. Demgegenüber sind die Kanten [110] gerade und begrenzen eben und glatt ausgebildete (111)-Flächen. Diese (111)-Flächen traten beim reinen NaF nicht auf. Der Einbau von Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in NaF bewirkt also eine typische Änderung der Lösungsmorphologie.

Darüber hinaus sei noch auf einige weitere Einzelheiten der Aufnahme hingewiesen: Die großen Mulden besitzen meist unebene Bodenflächen, die eine Feinstruktur aufweisen. Die erkennbaren kristallographischen Richtungen dieser Feinstruktur stimmen nur z. T. mit denjenigen der Terrassenkanten überein. In einigen Mulden sind weiterhin deutlich 1 bis 2  $\mu$  große, offensichtlich orientiert eingewachsene Kriställchen mit sechsseitigem Umriß zu sehen. Es stimmen die Kantenrichtungen von je zwei in verschiedenen Mulden der Aufnahme liegenden Kriställchen überein. Dies deutet darauf hin, daß auch die beschriebene Feinstruktur der Bodenflächen der Mulden von eingewachsenen Kristalliten her stammt. Ob die eingewachsenen Kristallite Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Kristalle sind, ist noch nicht geklärt. Es erscheint jedoch naheliegend, daß es sich bei den konvexen und konkaven Inselbereichen um Stellen ungleichmäßiger Verteilung, seien es Verdünnungen oder Anhäufungen, von Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> im NaF handelt.

Ergebnisse: Beim verdampfungsgeätzten reinen NaF ist bestimmend für die Lösungsmorphologie und gemäß dem Reziprozitätsprinzip [4] auch für die Wachstumsmorphologie, also trachtbestimmend, die Gleichgewichtsform (100). Bei den Mischkristallen NaF-Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sind die (100)-Flächen durch (hkl)-Vizinalflächen ersetzt. Es treten (111)-Flächen auf, die bei den verdampfungsgeätzten reinen NaF-Kristallen fehlen. Diese (111)-Flächen der Mischkristalle sind, im Gegensatz zu den von A. NEUHAUS [2] beim Kugelwachstum von NaCl aus wäßriger Lösung gefundenen matten (111)-Flächen, völlig eben und glatt, also wachstums-stabilisiert [5]. Der partiell-isomorphe Einbau von Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in NaF bewirkt somit eine Änderung der Lösungs- und damit der Wachstumsmorphologie, also eine Änderung der Tracht. Diese Trachtänderung und Wachstums-Stabilisierung von (111) ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von A. NEUHAUS und K. RECKER [1] gefundenen Verwachsungsgesetz des Mischsystems, nämlich (001)-Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // (111)-NaF.

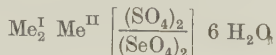
#### Literatur

- [1] NEUHAUS, A. u. RECKER, K.: Z. Elektrochemie **63** (1959), 89—97.
- [2] BETHGE, H. u. KELLER, W.: Physik. Verh. **10**, H. 13/14, (1959), 205.
- [3] MAAS, A.: Physik. Verh. **10**, H. 13/14, (1959), 206.
- [4] NEUHAUS, A.: Z. Kristallographie **68** (1928), 15—72.
- [5] STRANSKI, I. N.: Z. Phys. Chemie (B) **17** (1932), 127—154.

Diskussionsbemerkung: STRUNZ.

K. KOHLER und W. FRANKE (Berlin): **Der thermische Abbau von Ammoniumeisen(II)-sulfat-6-Hydrat**  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Mohr'sches Salz).

Das MOHR'sche Salz gehört zur Gruppe der TUTTON'schen Salze, die nach der Formel



aufgebaut sind. An die Stelle des einwertigen Kations kann treten: K, Rb, Cs,  $\text{NH}_4$ , Tl. Als zweiwertiges Kation kann eingebaut sein: Mg, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe, Mn. Beim MOHR'schen Salz ist  $\text{NH}_4$  und Fe eingebaut. Auf Grund dieser chemischen Zusammensetzung sind deshalb beim thermischen Abbau drei Prozesse zu erwarten, und zwar

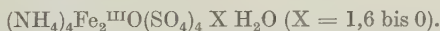
1. die Abgabe des Kristallwassers,
2. die Abspaltung der Ammoniumgruppen und
3. die Oxydation des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  zu  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

Untersucht man mittels der Differentialthermoanalyse den Abbau bei 760 Torr, so erhält man zwei endotherme Effekte zwischen  $100^\circ$  und  $150^\circ \text{C}$ , die auf den Austritt des  $\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen sind. Eine dritte endotherme Reaktion bei  $710^\circ \text{C}$  hängt mit der Umwandlung von Eisen(III)sulfat in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zusammen.

Zur Klärung der auftretenden exothermen Effekte zwischen  $300^\circ$  und  $450^\circ \text{C}$  wurden zunächst einzelne Proben unter Bedingungen erhitzt, wie sie beim DTA-Abbau gegeben waren. Es zeigte sich, daß der  $\text{H}_2\text{O}$ -Austritt ab  $50^\circ \text{C}$  langsam einsetzt, zwischen  $100^\circ$  und  $130^\circ \text{C}$  recht lebhaft wird und allmählich bei  $270^\circ \text{C}$  ausklingt. Die Abgabe des  $\text{NH}_4$  beginnt oberhalb  $100^\circ \text{C}$ , wird langsam stärker bis  $400^\circ \text{C}$ , um nach einer bis nahe  $500^\circ \text{C}$  reichenden Plateaubildung bei 1 Restmol  $\text{NH}_4$  bis  $550^\circ \text{C}$  restlos beendet zu sein. Die Überführung des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in  $\text{Fe}^{\text{III}}$  beginnt im wesentlichen erst nach weitgehender Entwässerung und ist mit Abgabe der ersten Ammoniumgruppe vollständig beendet.

Aus den Analysenergebnissen dieser Versuchsreihe konnten die beiden exothermen Effekte der DTA-Kurve zwischen  $300^\circ$  und  $450^\circ \text{C}$  geklärt werden. Sie beruhen auf der Bildung von  $\text{NH}_4\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3$ . Aus den Analysenergebnissen war weiterhin abzulesen, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen noch weitgehende Ungleichgewichtszustände herrschten.

Aus diesem Grunde wurden in einer neuen Versuchsreihe die Proben vor Entnahme aus dem Ofen 48 Stunden bei der jeweils eingestellten Endtemperatur getempert, wobei der Erhitzungs- und Tempervorgang im Luftstrom von 760 Torr und einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck von 9 Torr stattfanden. Die Annäherung an eine bessere Gleichgewichtseinstellung zeichnet sich in der so erhaltenen Entwässerungskurve durch die Ausbildung einer abgerundeten Stufe bei 2 Restmolen  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Auch im Oxydationsverhalten kann die Dihydratbildung an einer angedeuteten Plateaubildung erkannt werden. Die kontinuierliche Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  oberhalb  $100^\circ \text{C}$  hängt mit der Bildung einer röntgenamorphen Phase zusammen, die bei Sauerstoffzutritt leicht oxydierbar ist. Diese Phase hat die Zusammensetzung



Weiterhin ist festzustellen, daß die Temperung und definierte  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruckeinstellung neben einer besseren Stufenausbildung noch eine Verlagerung aller Reaktionen zu niedrigeren Temperaturen hervorgerufen hat.

Aus den Ergebnissen der letzten Versuchsreihe ging hervor, daß bis  $200^\circ \text{C}$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  und 1 Mol  $\text{NH}_3$  abgegeben worden waren und das gesamte  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sich zu  $\text{Fe}^{\text{III}}$  oxydiert hatte. Bis  $370^\circ \text{C}$  war das letzte  $\text{NH}_3$  ausgetreten, es hat sich  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  gebildet, das ab  $550^\circ \text{C}$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  umgewandelt wurde.

Auf den Röntgendiagrammen konnten nun mehrere Linien beobachtet werden, die intermediär zwischen dem 6- und dem 2-Hydrat auftraten und offensichtlich von einer selbständigen Phase stammten, die sich unter den gegebenen Bedingungen nicht rein darstellen ließ. Weiterhin ging aus den bisherigen Versuchen hervor, daß die Anwesenheit von Sauerstoff und der herrschende Druck eine wesentliche Rolle beim thermischen Abbau des MOHR'schen Salzes spielten. Es wurde daher eine weitere Versuchsreihe unter Luftabschluß bei 14 Torr  $\text{H}_2\text{O}$ -Druck durchgeführt. Als Ergebnis dieser Abbauversuche fiel auf, daß im Gegensatz zu den vorhergegangenen Versuchen,



sich bei 3 Restmolen  $\text{H}_2\text{O}$  noch ein weiteres Plateau ausgebildet hat. Trotzdem gelang es auch unter den zuletzt gewählten Versuchsbedingungen wiederum nicht, ein Dehydrat mit drei Molen  $\text{H}_2\text{O}$  rein darzustellen.

Aus diesem Grund wurde in einem HÜTTIG'schen Tensiometer bei  $64,7^\circ\text{C}$  (Sp.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ein isothermer Abbau im Vacuum vorgenommen, da zu erwarten war, daß bei höherer Temperatur eine raschere Gleichgewichtseinstellung erfolgen würde. Nach einer Minimalverweilzeit von 12 Stunden wurde jeweils abgesaugt und der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt des Bodenkörpers gravimetrisch bestimmt. Die gemessenen Druckwerte zeigten, daß die zwischen dem 6- und dem 2-Hydrat gelegene Dehydratphase das 4-Hydrat ist.

Es war nun möglich, an Bodenkörpern unterschiedlicher, jedoch definierter Zusammensetzung die einzelnen Dampfdruckkurven zu ermitteln. Aus der halb-logarithmischen Darstellung ergab sich in gut erkennbarer Form die interessante Tatsache, daß die Kurve des Gleichgewichtsdruckes 4/2-Hydrat die Gleichgewichtskurve 6/4-Hydrat bei  $38^\circ\text{C}$  schneidet. Das 4-Hydrat ist also unterhalb dieser Temperatur instabil, weswegen sich beim isobaren Abbau bei 14 Torr  $\text{H}_2\text{O}$ -Druck kein 4-Hydrat-plateau ausbilden konnte.

Es lassen sich bis jetzt die Existenzbereiche des 6-Hydrates, des 4-Hydrates und des 2-Hydrates sowie der Lösung wiedergeben. Der Existenzbereich des 2-Hydrates gegenüber dem Anhydrat kann noch nicht abgegrenzt werden, da zwischen beiden die Phase X liegt, in der das  $\text{H}_2\text{O}$  offenbar nicht kristallwasserartig gebunden vorliegt. Untersuchungen über die Stabilitätsbedingungen der röntgenamorphen Phase X sind im Gange.

Diskussionsbemerkungen: ERNST, JAGODZINSKI, NOLL.

**F. E. BURESCH (Bonn): Über die numerische Behandlung von Mehrstoffsystemen.**  
(Mit 3 Abbildungen im Text.)

Im Jahre 1928 zeigte H. v. PHILIPSBORN [8], daß es auf graphischem Wege möglich ist, Systeme von 4 Veränderlichen im Tetraeder darzustellen und dieses durch Interpolation auszuwerten. D'ANS [2] benutzte dieses Verfahren für die Zustandsdiagramme der Gleichgewichte der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Auch in der Petrographie ist es üblich, die NIGGLI-Werte im Tetraeder zusammenzufassen. Da jedoch Systeme von mehr als 4 Veränderlichen graphisch-analytisch nicht berechnet werden können, wurden lineare Beziehungen zwischen den Veränderlichen aufgestellt [3], [5], [9] und die linearen Gleichungssysteme durch Berechnung der Determinanten gelöst. Diese Verfahren sind jedoch wegen des anfallenden Rechenaufwandes wie auch wegen der Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung nur begrenzt anwendbar.

Die Gleichungen von VAN T'HOFF und SCHRÖDER-VAN LAAR sind Näherungsintegrale der CLAUDIUS-CLAUPEYRON-Gleichung und gelten für Lösungsgleichgewichte und Gefrierpunkterniedrigungen binärer Systeme im Bereich großer Verdünnung und bei Fehlen von Dissoziation und Assoziation der Komponenten. Im allgemeinen Fall kondensierter Mischphasen können die Gleichgewichte durch logarithmische Funktionen der Molenbrüche dargestellt werden. E. KORDS [7] stellte eine Gleichung für die Gleichgewichtskurven binärer Systeme auf, die in zahlreichen Fällen eine gute Annäherung bringt. Auf die theoretische Möglichkeit, kristallphysikalische Größen durch Flächen darzustellen, wiesen auch KLEBER und WONDRAUSCHEK [6], [10] hin.

Mit Hilfe elektronischer Rechenmaschinen werden Gleichgewichtsflächen von Systemen 4, 5 oder mehr Veränderlicher durch ganze rationale Funktionen nach der Methode der kleinsten Quadrate angenähert. Schneidet man diese Flächen mit Hyperbenen, wofür das gleiche u. a. Programm benutzt werden kann, erhält man z. B. wie in Abb. 1 eine Kristallisationsbahn für ein 4-dimensionales Problem. In Anwendung des Verfahrens auf kristallographische Probleme [1] zeigt Abb. 2, wie sich der optische Achsenwinkel für ein 6-Stoffsystem in Abhängigkeit einer Veränderlichen bei konstantem Verhältnis der übrigen Komponenten ändert. Die Kurve vermittelt die Krümmung längs dieses Schnittes, wobei nur diskrete Punkte möglichen stöchiometrischen Verhältnissen der Oxyde der Klinopyroxene entsprechen.



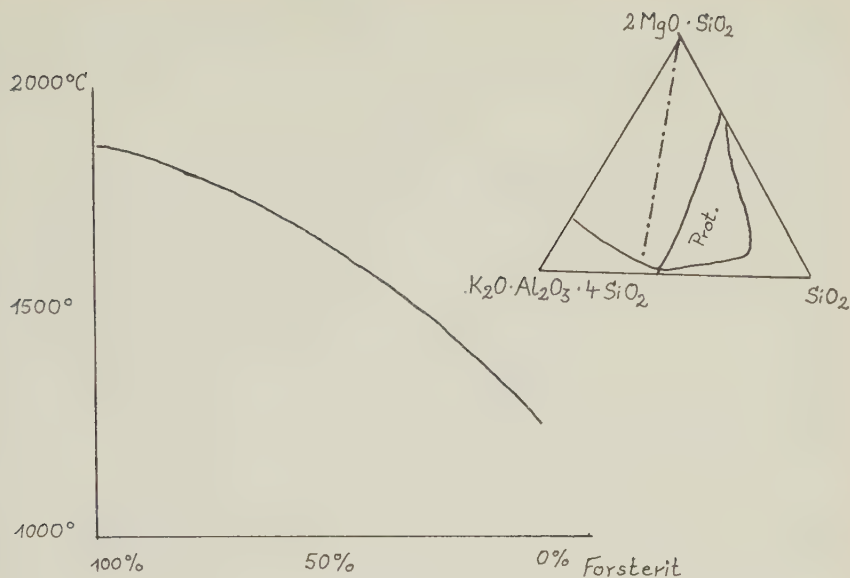
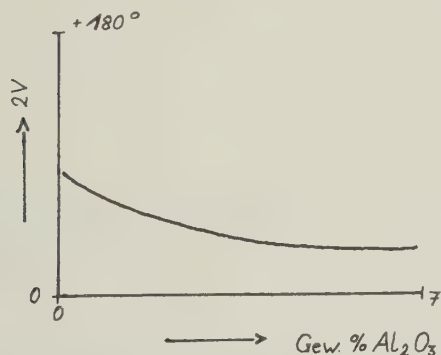


Abb. 1. Kristallisationsbahn im Forsteritfeld für ein Verhältnis  $\frac{\text{Leuzit}}{\text{SiO}_2} = 3:2$ .

Nach Kenntnis der Gleichgewichtsfläche für ein heterogenes polynäres System ist es möglich, gezielt zu experimentieren, indem z. B. die Sättigungstemperatur eines Punktes der Fläche und damit die Genauigkeit der Rechnung geprüft wird. Gegebenenfalls ist diese durch Hinzunahme weiterer Meßpunkte zu verbessern. Schnitte der Flächen untereinander geben ihre Begrenzungen und damit die Gleichungen für die angrenzenden  $n-1$ ,  $n-2$  und niedervarianten Gleichgewichte sowie auch die Temperatur des nonvarianten Eutektikums. Gleichgewichtsflächen von Mischkristallen, mit Peritektikum oder auch geschlossene Flächen von Entmischungsgebieten können gleichermaßen berechnet werden. Für die Berechnung der unbekannten Koeffizienten der Polynome wurde für den ER 56 des Institutes für Angewandte Mathematik der Universität Bonn ein Programm aufgestellt, welches sich in 8 Unterprogramme, ein Leitprogramm und das übergeordnete Programm gliedert (Abb. 3). Es werden Flächen 2. oder 3. Ordnung dargestellt, je nachdem ob ein Wendepunkt vorliegt oder nicht, was sich durch die Fehlerbetrachtung ergibt. Das nach der Methode der kleinsten Quadrate erstellte lineare Gleichungssystem wird nach dem Gauß'schen Algorithmus aufgelöst.

Abb. 2. Opt. Achsenwinkel  $2V$  bei Klinopyroxenen nach Analysenwerten von H. H. Hess 4 für ein Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} : \text{MgO} : \text{CaO} : \text{Alk.} = \text{const.}$



Hier wurde für die Sättigungsflächen heterogener Gleichgewichte polynärer Systeme die Temperatur  $T$  als Funktion der Konzentrationen  $c_i$  der  $N$ -Komponenten dargestellt. Wählt man jedoch  $\frac{1}{T}$  als Funktion der  $N$ -Molenbrüche, so sind die Koeffizienten der Potenzprodukte der nicht linearen Glieder in den Komponenten ein Maß

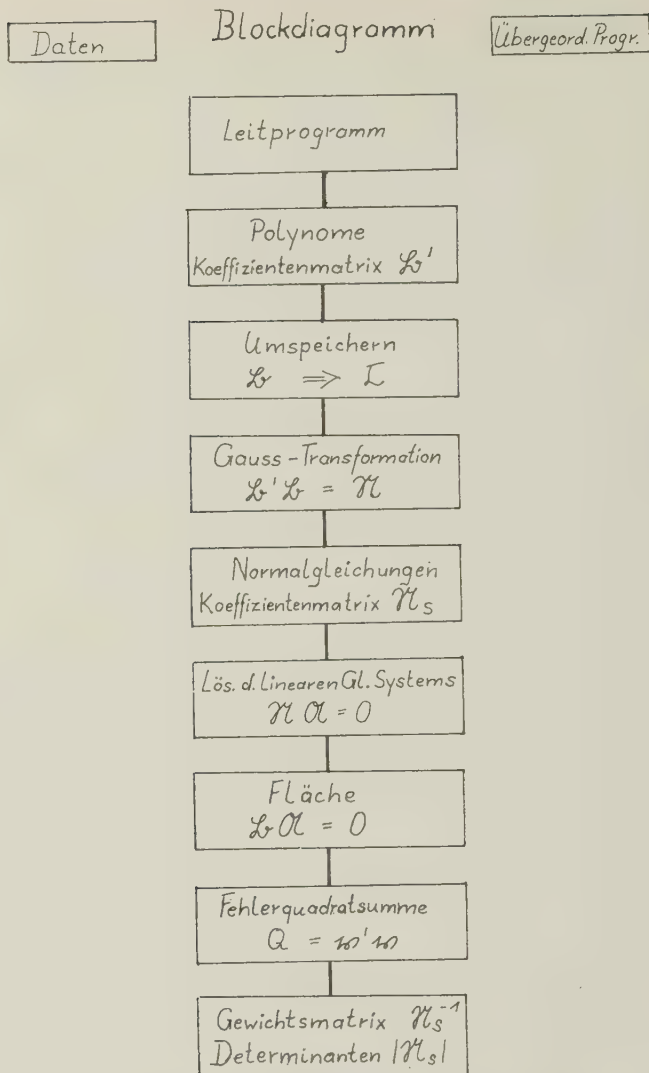


Abb. 3. Blockdiagramm.

für Dissoziation bzw. Assoziation in der Lösung, während die Koeffizienten der linearen Glieder der mittleren molaren Schmelzwärme umgekehrt proportional sind.

Neben der Darstellung der Temperatur als Zustandsgröße thermodynamischer Gleichgewichte können andere wie Druck und Volumen, aber auch Dichte und Viskosität der Lösung in die Fläche mit einbezogen werden, so daß vielseitige Abhängigkeiten, wie sie z. B. in der Kaliindustrie auftreten, untersucht werden können. Ebenso können die komplizierten Abhängigkeiten, wie sie in der keramischen Industrie zwischen den chemischen und mineralogischen Eigenschaften der Rohstoffe, den Form-, Trocken- und Brennprozessen und den physikalischen Daten der Fertigprodukte bestehen, durch eine Fläche höherer Ordnung dargestellt werden.

Teil einer Dissertation, die in Kürze in N. Jb. Miner. erscheint.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H. UNGER, Direktor des Institutes für Angewandte Mathematik der Universität Bonn, für die Erlaubnis, die Rechnungen mit dem ER 56 ausführen zu dürfen, wie auch für die Überlassung einiger Bibliotheksprogramme.

## Literatur

- [1] BURESCH, F. E. u. v. PHILIPSBORN, H.: Zur Numerischen Behandlung der Systeme von Eigenschaftsdaten bei Kristallen. — Erscheint demnächst in Acta Crist.
- [2] D'ANS, J.: Auswertung räumlicher Löslichkeitsdiagramme. — Kali u. Steinsalz (1958) 116.
- [3] DAHL, L. A.: Analytical Treatment of Multicomponent Systems. — J. Phys. Colloid Chem. **52** (1948), 698—729.
- [4] HESS, H. H.: Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes. — Amer. Miner. **34** (1949), 621.
- [5] HEY, H.: On the correlation of physical properties with chemical composition in multivariant systems. — Miner. Mag. **31** (1956), 69.
- [6] KLEBER, W. u. WONDRA TSCH ECK, H.: Zur Bedeutung symmetrischer Tensoren in der Kristallphysik. — N. Jb. Miner. Mh. A **23** (1957).
- [7] KORDES, E.: Beitrag zur Thermodynamik der konzentrierten Lösungen. II. Mitteilung: Berechnung der gesamten Kristallisationskurven in binären eutektischen Systemen. — Z. Phys. Chem. **162**, Abt. A (1932), 103.
- [8] v. PHILIPSBORN, H.: Zur graphischen Behandlung quarternärer Systeme. — N. Jb. Miner., Abt. A **57** (1928), 973.
- [9] — Bemerkungen zur graphischen und rechnerischen Behandlung polynärer Systeme. — Erzmetall **2**, (1949) 26.
- [10] WONDRA TSCH ECK, H.: Über die Möglichkeit der Beschreibung kristallphysikalischer Eigenschaften durch Flächen. — Z. Krist. **110** (1958), 127.

### ERNST KORDES (Bonn): Einfluß der Radien und der Kernladungen der Ionen auf die Dispersion der Lichtbrechung der Alkalihalogenide.

Die Dispersion der Lichtbrechung der meisten farblosen Substanzen (Gase, Flüssigkeiten, Kristalle) läßt sich vom ultra-violetten bis zum beginnenden ultra-roten Wellenbereich, wie Verfasser vor wenigen Jahren gezeigt hat<sup>1)</sup>, gut durch die einfache lineare Gleichung:

$$\frac{1}{(n^2-1)^2} = \frac{1}{(n_\infty^2-1)^2} \left(1 - \frac{\lambda_s^2}{\lambda^2}\right) \quad (1)$$

wiedergeben. Hier bedeuten  $n$  die Lichtbrechung bei der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $n_\infty$  die Lichtbrechung bei der Wellenlänge  $\lambda = \infty$  ohne Berücksichtigung der Absorptionen im Ultra-Rot und  $\lambda_s$  eine Wellenlänge, die praktisch mit der Wellenlänge  $\lambda_{\text{max}}$  der ersten, also längstwelligsten Absorptionsbande im Ultra-Violett übereinstimmt. Die reziproke Größe  $1/\lambda_s$  ist also die optische Schwerpunktsfrequenz der Substanz im Ultra-Violett.

Trägt man  $1/(n^2-1)^2$  gegen  $1/\lambda^2$  auf, so erhält man eine Gerade, deren lineare Extrapolation die Ordinate in  $1/(n_\infty^2-1)^2$  und die Abszisse in  $1/\lambda_s$  schneidet. Die beiden Konstanten  $n_\infty$  und  $\lambda_s$  bestimmen mithin eindeutig die Dispersion der farblosen Substanzen im genannten Wellenbereich.

Auf Grund der vom Verfasser aufgestellten Beziehung<sup>2)</sup> für die Molrefraktion bei  $\lambda = \infty$  von AB-Verbindungen mit NaCl-Struktur aus zwei edelgasähnlichen Ionen erhält man durch einfache Umformung der Gleichung für die gesuchte Größe  $1/(n_\infty^2-1)^2$  die Beziehung:

$$\frac{1}{(n_\infty^2-1)^2} = 1/9 \left[ 2 \cdot w \cdot \frac{(r_+ + r_-)^3}{(r_+^3 + r_-^3)_\frac{1}{2}} - 1 \right]^2 \quad (2)$$

Es besteht also ein einfacher Zusammenhang zwischen der Lichtbrechung  $n_\infty$  und den Radien  $r_+$  bzw.  $r_-$  von Kation und Anion. In dieser Gl. (2) bedeutet  $w$  die Wertigkeit der Ionen. Der Exponent  $c$  hat für  $\lambda = \infty$  den allgemein gültigen Zahlenwert 1,350. Somit kann man  $n_\infty$  bzw.  $1/(n_\infty^2-1)^2$  mittels der bekannten Ionenradien berechnen.

Trägt man die Größen  $1/(n^2-1)^2$  sämtlicher Alkalihalogenide (Literaturwerte) gegen  $1/\lambda^2$  in ein gemeinsames Diagramm ein, so erhält man eine Schar von z. T. sich schneidenden Geraden. Eine nähere Betrachtung dieser Geraden ließ folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen.

Die Schnittpunkte auf der Ordinate, also die Werte für  $1/(n_\infty^2-1)^2$ , liefern für jede Salzreihe mit gleichem Anion in Abhängigkeit vom Kationenradius vom Li-Halogenid zum Cs-Halogenid eine Kurve mit einem Maximum. Hierbei ändert sich die Größe  $1/(n_\infty^2-1)^2$  am stärksten in der Reihe der Fluoride und am schwächsten in der Reihe der Jodide. Diese Kurven werden für die Alkalihalogenide durch die Gl. (2) gut wiedergegeben.

Die Absorptionsspektren der Alkalihalogenide im UV-Bereich sind von R. W. POHL und Mitarbeitern<sup>3)</sup> sowie z. T. auch von anderen Forschern gemessen worden. Sie zeigen im Schumann-Gebiet eine charakteristische Anzahl von mehr oder weniger scharfen Absorptionsbanden. Das erste, also längstwellige Absorptionsmaximum im UV ist charakteristisch für das betreffende Anion. Die Wellenlänge  $\lambda_{\max.}$  dieses Absorptionsmaximums verschiebt sich mit steigender Ordnungszahl (Kernladung)  $Z_+$  des Kations nach längeren Wellenlängen. Diese Änderung der Lage des ersten Maximums ist am stärksten bei den Fluoriden und am schwächsten bei den Jodiden. Bei letzteren ist die Wellenlänge nahezu unabhängig vom Kation. Die Deutung dieses Maximums ist allgemein die, daß durch die Absorption von Lichtquanten der zugehörigen Eigenfrequenz  $1/\lambda_{\max.}$  im UV das Valenzelektron des Anions angeregt wird. Diese Eigenfrequenzen der Alkalihalogenide haben verschiedene Forscher<sup>4)</sup> mittels thermodynamischer Gleichungen, in denen neben der Gitterkonstante noch andere physikalische Größen enthalten sind, mehr oder weniger gut berechnen können.

Trägt man die Logarithmen der Wellenlängen  $\lambda_{\max.}$  der ersten Absorptionsmaxima der Alkalihalogenide im UV gegen die Größen  $\lg [(r_+^2 \cdot Z_+)/ (r_-^2 \cdot Z_-)]$  auf, so erhält man für jede Salzreihe mit gleichem Anion eine Gerade, deren Neigung von den Fluoriden zu den Jodiden abnimmt. In diesem Diagramm ergeben die Werte für  $\lg \lambda_{\max.}$  der Salzreihen mit gleichem Kation ebenfalls nahezu Geraden. Wir erhalten also insgesamt in erster Näherung zwei Scharen von Geraden, deren Schnittpunkte praktisch die Wellenlängen der ersten Absorptionsbande der Alkalihalogenide im UV ergeben.

Zwischen  $\lambda_{\max.}$  und der Größe  $(r_+^2 \cdot Z_+)/ (r_-^2 \cdot Z_-)$  sämtlicher Alkalihalogenide wurde folgende Beziehung gefunden:

$$\lambda_{\max.} = \lambda_1 \cdot \left[ \frac{r_+^2 \cdot Z_+}{r_-^2 \cdot Z_-} \right]^a \quad (3)$$

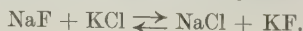
Die Wellenlänge  $\lambda_1$  und der Wert des Exponenten  $a$  sind für jede Alkalihalogenidreihe mit gleichem Anion Konstanten, die ihrerseits einfache Funktionen von  $r_-$ ,  $Z_-$  und der bekannten Abschirmungskonstante  $S_-$  des Anions sind. Die nach dieser Gl. (3) berechneten Wellenlängen der ersten Absorptionsbande der Alkalihalogenide im UV stimmen gut mit den von POHL und anderen Forschern gemessenen Wellenlängen überein.

Somit können die beiden Konstanten  $n_\infty$  und  $\lambda_s (= \lambda_{\max.})$ , durch die im erwähnten Wellenbereich die Dispersion der Lichtbrechung der Alkalihalogenide gemäß der Gl. (1) bestimmt wird, vermittels der Radien und Kernladungen der zugehörigen Ionen berechnet werden.

Aus dem oben erwähnten Diagramm für  $\lg \lambda_{\max.} = f \{ \lg [(r_+^2 \cdot Z_+)/ (r_-^2 \cdot Z_-)] \}$  ist zu erkennen, daß für die Alkalihalogenide mit gleichgebauten Ionenpaaren, also für LiH, NaF, KCl, RbBr und CsJ die Größe  $(r_+^2 \cdot Z_+)/ (r_-^2 \cdot Z_-)$  praktisch denselben Wert hat. Dasselbe gilt auch für die Erdalkalichalkogenide mit gleichgebauten Ionenpaaren: MgO, CaS, SrSe und BaTe. Diese Tatsache kann theoretisch begründet werden. Für zwei Verbindungen I und II einer dieser beiden Reihen gilt daher:

$$(r_+/r_-)_I \cdot (r_-/r_+)_{II} = \sqrt{(Z_-/Z_+)_I \cdot (Z_+/Z_-)_{II}} \quad (4)$$

Aus den zwei Ionenpaaren können insgesamt vier verschiedene Verbindungen gebildet werden, entsprechend dem als Beispiel dienenden System:





Kennt man die Ionenabstände in den zugehörigen vier Verbindungen, so kann man mittels Gl. (4) sämtliche vier Ionenradien berechnen. Die Kenntnis irgendeines Bezugsradius, wie z. B. von  $F^-$  bzw.  $O^{2-}$ , ist mithin zur Ermittlung der Ionenradien allein aus den Ionenabständen nicht erforderlich.

Anhand von 2 Tabellen wurde die gute Gültigkeit der einfachen Beziehung (4) für die Alkalihalogenide und Erdalkalichalkogenide demonstriert.

Im Vortrag wurde noch ein Diagramm gezeigt, das die Beziehungen zwischen  $\lambda_{\max}$  (im UV) der Alkalihalogenide und der zugehörigen Edelgase sowie den Ionenradien veranschaulicht.

<sup>1)</sup> KORDES, E., Fortschr. Miner. **35**, 13 (1957); Z. physik. Chem., N. F. **8**, 318 (1956).

<sup>2)</sup> KORDES, E., Fortschr. Miner. **34**, 51 (1956); Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 551, 927, 933.

<sup>3)</sup> HILSCH, R. u. POHL, R. W., Z. Physik **57**, 145 (1929); **59**, 812 (1930).

<sup>4)</sup> Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, VI. Aufl., Bd. I, Teil 4, S. 869.

#### FRIEDRICH LIPPMANN (Dortmund): Über ein Barium-Calciumkarbonat aus Hot Spring County, Arkansas.

Etwa 4 km ostnordöstlich des Alkaligesteinkomplexes von Magnet Cove, Hot Spring County, Arkansas, befindet sich eine bedeutende Barytlagerstätte, welche in einem großen Tagebau abgebaut wird. Sie befindet sich konkordant zwischen dem devonisch-unterkarbonischen Arkansas-Novakulit, einem feinkörnigen Kieselgestein, und dem oberkarbonischen Stanley-shale. Das Lager befindet sich am Schluß einer Synklinale, welche wie die Falten des Ouachita-Gebirges ENE streicht. Der Hot Spring Sandstein, welcher sonst in der Umgebung in dieser stratigraphischen Position auftritt, ist in der Lagerstätte nicht vorhanden. (BRYAN PARKS & G. C. BRANNER 1933.)

Der Baryt selbst ist sehr feinkörnig und mit tonigem Material in feiner Verteilung verunreinigt. Er wird durch Schieferlagen in Bänke unterteilt. Das Barytgestein ist am ehesten mit dem Baryt von Meggen an der Lenne zu vergleichen. Diese Analogie wird ja auch durch die Konkordanz des Lagers nahegelegt. Das graue Barytgestein ist stellenweise von weißen Trümmern durchsetzt, welche neben Milchquarz, Calcit und Baryt das zu besprechende Mineral enthalten. Herr Bergingenieur O. J. BENSTON machte mich anläßlich eines Besuches am Sylvestertage 1954 auf diese Bildungen aufmerksam.

Das Mineral bildet spätige Massen und ist makroskopisch kaum von Calcit zu unterscheiden. Die Spaltstücke zeigen große Ähnlichkeit mit denen rhomboedrischer Karbonate. Sie besitzen durch Mosaikbau gerundete Flächen. Die Farbe ist milchig weiß mit einem leichten Stich ins Beige. Die Härte ist 3—4 und die Dichte 3,59.

Die chemische Zusammensetzung (in Gew.-%) ist:

BaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>
55,40	5,72	34,83	3,53	0,57

Die Probe enthält wenige % freien Calcit.

Das Mineral fluoresziert sowohl bei UV- als bei Röntgenbestrahlung hellrot.

Es ist optisch einachsigt negativ mit den Brechungsindizes:

$$n_e = 1,527; \quad n_o = 1,691$$

für Na-D-Licht. Nach den röntgenographischen Daten ist es nicht mit Barytocalcit oder Alstonit identisch, auch nicht mit dem von J. TERADA 1952 dargestellten Barium-Calciumkarbonat mit Calcitstruktur.

Eine ausführliche Veröffentlichung ist beabsichtigt.

#### Literatur

PARKS, BRYAN and BRANNER, G. C.: Arkansas Geol. Surv. Inform. Circ. **1** (1933).  
TERADA, JITSUO: J. phys. Soc. Japan **7**, pp. 432—434 (1952).

G. FRENZEL (Heidelberg): **Über ein neues, dem Högbohm mit verwandtes Nb-haltiges Fe-Ti-Mineral.**

Eine bisher unbekannte gesteinsbildende Mineralart aus einem Apatit-reichen Alkalisyenit vom Katzenbuckel im Odenwald hat die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ , wobei etwas Nb anstelle von Ti und zum Valenzausgleich Mg und Mn in die Formel eintreten. Ferner findet ein geringfügiger Ersatz von Na durch K und ein solcher von Fe durch Al statt. Zu Ehren und zum Gedächtnis des kürzlich verstorbenen Prof. WILHELM FREUDENBERG, des Verfassers der bekannten Katzenbuckel-Monographie, soll das Mineral Freudenbergit genannt werden. Hexagonale Symmetrie mit  $a_0 = 9,62$ ,  $c_0 = 22,40 \text{ \AA}$ ,  $c_0/a_0 = 2,328$ .  $D \sim 4,3$  ( $D_{\text{rö}} = 4,38$ ),  $Z = 6$ . U. a. gute Basisspaltbarkeit, gute prismatische Spaltbarkeit. Strich blaßgelbbraun. Optisch-einachsiger (positiv),  $n_0 \sim 2,37$ ,  $n_E \sim 2,42$  (für Li-Licht). Absorption  $n_0$  dunkelbraun  $> n_E$  hellgelbbraun. Das Reflexionsvermögen ergibt sich rechnerisch unter Vernachlässigung der Absorption zu: Luft  $R_0 = 16,5\%$ ,  $R_E = 17,2\%$ ; Öl ( $n = 1,515$ )  $R_0 = 4,8\%$ ,  $R_E = 5,3\%$ . Gewisse strukturelle Beziehungen zu einem von MICHEJEV untersuchten, aus Karelien stammenden hexagonalen Högbohm ( $a_0 = 9,856$ ,  $c_0 = 22,43 \text{ \AA}$ ) sind aufgrund einiger Ähnlichkeiten der Röntgenpulverdiagramme nicht unwahrscheinlich.

Eine ausführliche Veröffentlichung ist in den Monatsheften des Neuen Jahrbuches für Mineralogie vorgesehen.

HEINZ MEIXNER (Knappenberg/Österreich): **Das Vorkommen schöner Topas-Kristalle in den Hohen Tauern Salzburgs.** (Lagerstättenuntersuchung der Österr. Alpen Montangesellschaft.)

Die Großvenedigergruppe in den Hohen Tauern ist besonders seit den grundlegenden Studien von ERNST WEINSCHENK [10] in aller Welt als Fundgebiet alpiner Minerallagerstätten des Ostalpenraumes bekanntgeworden. Zahlreiche Paragenesentypen wurden hier und in den benachbarten Gebirgsgruppen unterschieden. Es ist bemerkenswert, wenn nun erstmals aus den Alpen von Vorkommen von Topas-Kristallen berichtet werden kann, die zudem kristallographische, optische und demnach auch chemische Eigenheiten zeigen.

Über die Geologie des Gebietes unterrichten neue Aufnahmen von G. FRASL [1; 2] und F. KARL [4; 5].

Die Auffindung der Topas-xx ist Rittmeister Th. FISCHER (Zell am See), die erste Identifizierung des Minerals mittels einer Pulveraufnahme Dipl.-Ing H. BEYER (Köln) zu danken. Reichliches Untersuchungsmaterial erhielt ich von Herrn FISCHER, mit ihm und dem Geologen Dr. W. FRITSCH (Knappenberg) lernte ich eine der neuen Fundstellen an Ort und Stelle kennen.

Das Auftreten von Topas-xx ist an bis einige Dezimeter mächtige Lagerlinsen von  $\pm$ -Feldspat ( $\sim$ Albit) führenden, pegmatitartigen Quarzgängen geknüpft, die in pyritführendem Disthenquarzit bis Disthenschiefer (z. T. Muskovitschiefer bei G. FRASL, vgl. [1]), zusammen mit schwarzem Phyllit, Epidotamphibolit und Migmatiten als Glieder der Habachmulde (zwischen den Granitgneiskörpern der südlichen Sulzbach- und der Habachzunge) auftreten.

Die einige Millimeter bis über 1 Zentimeter großen, farblosen bis schwach gelblich gefärbten, meist klaren und gut entwickelten Topas-xx sind stets an den mehr/minder zu Dickit (Bestimmung mittels einer Röntgendiffraktometeraufnahme durch Frau Dr. E. KAHLER, Miner. Inst. d. Univ. Wien) umgewandelten Feldspat gebunden, aus dem sie sich leicht herauslösen lassen.

Dem Finder war es unbekannt, daß vor einigen Jahren F. KARL ([4], S. 50) und J. LADURNER ([6], S. 381) einige Disthenquarzitvorkommen ebenfalls aus der Habachmulde (z. B. vom zwischen Habachtal und Untersulzbachtal gelegenen Leutachkopf) untersucht hatten und darin neben bis 30 Vol.-% Disthen gelegentlich auch in winzigen Körnern bis 1 Vol.-% „Topas“ angegeben haben. Das Mineral erschien hier nicht nur in genetischer Beziehung höchst eigenartig, sondern fiel auch durch das einzige angeführte Bestimmungsmerkmal, den Achsenwinkel, durch abnormal niedere Werte mit  $2V\gamma$  von  $43-28^\circ$  und darunter, auf.

Die neuen Topas-xx ließen sich bei häufig sehr guten Signalen leicht zweikreisig vermessen und nach dem üblichen A. V. indizieren. Habitus und Tracht sind, wie Vergleiche mit den Abbildungen im GOLDSCHMIDT-Atlas [3] und den Auswertungen von NORA SENN [8] zeigten, höchst auffallend und abweichend von den gewöhnlichen Topas-Ausbildungen: b (010) ist hier eine Hauptform, die sogar häufig zu tafeliger Entwicklung führt; im GOLDSCHMIDT-Atlas tritt b dagegen unter 535 Abbildungen nur dreimal (Fig. 338, 437 und 543; irrtümlich auch in 541) als Hauptform auf.

Bisher sind an Kristallen der neuen Vorkommen 23 Formen (SENN führt für Topas insgesamt 102 an) nachgewiesen worden, davon

groß: M, b, x;

mittel: l, g, y, i;

klein bis kleinst: N, m, T:  $\lambda$ ,  $\pi$ , v, n,  $\mu$ , c, f, h, d,  $\epsilon$ , u,  $\varphi$  und o.

Es fällt auf, daß gegenüber den Häufigkeits- und Größenzahlen bei N. SENN sonst wichtige Formen fehlen oder nur unterdrückt erscheinen, während einige vorher nur ganz selten nachgewiesene Formen reichlich und gut entwickelt auftreten.

Die Werte für die Lichtbrechung ( $n_x$ ,  $n_\beta$ ) sind so hoch, die für Achsenwinkel ( $2V_\gamma$ ) und Dichte so nieder, daß sie an den Rand oder teilweise auch außerhalb der Diagramme bei W. E. TRÖGER ([9], S. 44, Abb. 133) oder A. N. und H. WINCHELL ([11], S. 510, Fig. 403) fallen und auf eine Hydroxyltopas-Beteiligung von 30 bis 50 F. E. % schließen lassen.

Das zunächst auch mir fraglich erschienene Auftreten von sehr kleinen Topas-körnern in den benachbarten Disthengesteinen nach F. KARL ([4], S. 50) und J. LADURNER ([6], S. 381) ist durch die an mehreren Stellen des Gebietes erfolgten Neufunde von makroskopischen, einwandfrei bestimmbaren Topas-xx in pegmatoiden Quarzgängen bestätigt worden, auch in Hinblick der niederen  $2V_\gamma$ -Werte.

Verschiedene Begleitminerale aus den Quarzgängen sind noch in Untersuchung. Ein äußerlich höchst Aquamarin ähnliches Mineral ( $\varnothing$  über 1 cm) lieferte optische Eigenschaften, die auf fast eisenfreien Lazulith passen; ein wesentlicher  $PO_4'''$ -Gehalt konnte darin nachgewiesen werden.

Für eine spätere Veröffentlichung sind vorgesehen: spezielle kristallographische Angaben über die neuen Topas-xx, eine quantitativ-chemische Fluorbestimmung, um den Zusammenhang mit Optik und Dichte in den Diagrammen festzuhalten und die genetische Deutung dieser eigenartigen Topas-xx aus dem Tauernbereich der Ostalpen. Aus den Schweizer Alpen berichtet R. L. PARKER ([7], S. 277) unter „Topas“ nur: „Seltener Nebengemengteil in Apliten und Pegmatiten im Aarmassiv (Erstfeld, Gasterntal).“

#### Literatur

- [1] FRASL, G.: Die beiden Sulzbachungen. — Jb. Geol. B. A. **96**, Wien 1953, 143—192.
- [2] — Zur Seriengliederung der Schieferhülle in den mittleren Hohen Tauern. — Jb. Geol. B. A. **101**, Wien 1958, 323—472.
- [3] GOLDSCHMIDT, V.: Atlas der Kristallformen. — **8**, Heidelberg 1923, 168—195; Taf. 107—149.
- [4] KARL, F.: Aufnahmen 1953 auf Blatt Krimml (151). — Verh. Geol. B. A., Wien 1954, 48—51.
- [5] — Vergleichende petrographische Studien an den Tonalitgraniten der Hohen Tauern und den Tonalit-Graniten einiger periadriatischer Intrusivmassive. — Jb. Geol. B. A. **102**, Wien 1959, 1—192.
- [6] LADURNER, J.: Untersuchungen am Interngefüge von Disthen (Disthenquarzit Untersulzbachtal). — Tscherm. Min. petr. Mitt., 3. Folge **5**, 1956, 380—393.
- [7] PARKER, R. L.: Die Mineralfunde der Schweizer Alpen. — Basel 1954, 1—311.
- [8] SENN, N.: Über Topas. — N. Jb. Miner., Beil. Bd. **59**, A, 1929, 369—415.
- [9] TRÖGER, W. E.: Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. — Teil 1, 3. Aufl., Stuttgart 1959, 1—147.
- [10] WEINSCHENK, E.: Die Minerallagerstätten des Groß-Venedigerstockes in den Hohen Tauern. — Z. Krist. **26**, 1896, 337—508.
- [11] WINCHELL, A. N. und H.: Elements of optical Mineralogy, II. — 4. Aufl., New York 1951, 1—551.

J. ZEMANN (Göttingen): **Über den Botryogen vom Rammelsberg.**

Über das Vorkommen von Botryogen im Rammelsberg (Goslar) gibt es bisher nur eine Notiz von Fr. ULRICH [1]. Da zur Zeit im „Alten Mann“ auf der Stollensohle dieses Mineral relativ reichlich zu finden ist, wurde eine Neubearbeitung vorgenommen, deren wichtigste Ergebnisse folgende sind.

Die rotbraunen, gewöhnlich schlecht ausgebildeten und Einschluß-reichen Botryogenkriställchen treten auf Zn-haltigem Melanterit auf und erreichen eine Größe bis zu einigen Millimetern. Eine Analyse von einigen Zehntelgramm unter dem Binokular ausgetesteten Materials ergab:

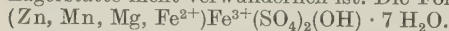
	Gew.-%
MgO *)	1,6
ZnO	7,7
MnO	3,6
FeO	1,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,4
SO <sub>3</sub> **)	36,1
H <sub>2</sub> O ½ 50° C **)	30,9
	99,5

$\rho = 2,19 \text{ g/ccm}$

FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden titrimetrisch bestimmt, ZnO und MnO durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

\*) spektralanalytisch (Anal.: Dr. WEDEPOHL), \*\*) mikroanalytisch (Anal.: Dr. PFUNDT).

Es handelt sich also um den bisher Zn- und Mn-reichsten und zugleich Mg-ärmsten Botryogen (vgl. DANA's System of Mineralogy [2]), was aus dem Elementbestand der Lagerstätte nicht verwunderlich ist. Die Formel ist zu schreiben:



Die optischen Konstanten sind denen, welche BANDY [3] für Mg-reichen Botryogen von Quetena, Chile angibt, recht ähnlich.

Folgende Gitterkonstanten wurden erhalten (Erstbestimmung für Botryogen):

$$\begin{aligned} a &= 10,51 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 17,85 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 7,14 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \beta = 100^\circ 00' \pm 15'$$

Raumgruppe:  $P 2_1/n - C_{2h}^5$

Zellinhalt: 4 Formeleinheiten

Das röntgenographische Achsenverhältnis lautet also  $a:1:c = 0,589:1:0,440$  in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den von BERMAN (in BANDY<sup>3)</sup>) bestimmten morphologischen Werten ( $a = 1 : c = 0,5893 : 1 : 0,3996$ ;  $\beta = 100^\circ 01'$ ).

In bezug auf diese Aufstellung sind die Kristalle prismatisch nach [001] ausgebildet. Die wichtigsten Formen sind {110} {101} {120} {010}, wobei {110} und {101} den Habitus bestimmen.

## Literatur

- [1] ULRICH, Fr.: Z. ges. Naturwiss. **16** (1860), 209.
- [2] DANA's System of Mineralogy, Vol. 2, 7. Aufl. Wiley and Sons N.Y., 1951, p. 617.
- [3] BANDY, M. C.: Amer. Miner. **23** (1958), 669.

W. SCHNEIDER (Göttingen): **Neubestimmung der Kristallstruktur von Leonit, K<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O.** (Mit 1 Tabelle im Text.)

Die Neubestimmung der Kristallstruktur des zum Salzmineral Leonit K<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O isotypen Mangansalzes K<sub>2</sub>Mn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O zeigte, daß das von ANSPACH (1939) veröffentlichte Modell mit einer höheren als der zu erwartenden 6-Koordination um das Mn-Atom falsch ist. Der Mn-Leonit kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten  $a = 12,03 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,98 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 95,0^\circ \pm 0,3^\circ$ .



Für das Mg-Salz wurden folgende Werte erhalten:

$a = 11,78 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,53 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,88 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 95,4^\circ \pm 0,3^\circ$ .  
Den Berechnungen wurde die Raumgruppe C 2/m zugrunde gelegt.

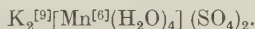
Die Lösung der Pattersonprojektionen gelang nach der Methode des isomorphen Ersatzes des Mangans durch das Magnesium. Verfeinerungen mit Hilfe von Fourierprojektionen und Differenzfourierprojektionen (Fo-Fc) des so erhaltenen Modells ließen für den Mn-Leonit den R-Wert für alle Reflexe des Bereiches bis  $\sin \delta / \lambda = 0,85$  auf 14,3 % in der Zone [010] und auf 12,1 % in der Zone [001] sinken. Die R-Werte nach Hinzunahme der nicht beobachteten Reflexe, wobei für deren Intensitäten HAMILTON-Werte eingesetzt sind, sind für die Zone [010]  $R' = 16,3 \%$  und für [001]  $R' = 14,2 \%$ .

Die abschließenden Parameter zeigt Tab. 1.

Für den Mg-Leonit wurden bei einem R-Wert von 18 % nur sehr geringe Abweichungen in den Parametern der Sauerstoffatome erhalten.

In der vorliegenden Struktur hat das Mangan die erwartete 6-Koordination. Je 4 Wassermoleküle umgeben planarquadratisch die Manganatome im mittleren Abstände von 2,18 Å. Je 2 Sauerstoffe kristallographisch gleichwertiger Sulfatgruppen ergänzen die Mn-Koordination zu leicht verzerrten Oktaedern. 9 Bindungen zum K-Atom im Abstände von 2,66 bis 3,28 Å in unregelmäßiger Koordination verknüpfen die Mn-Oktaeder und Sulfatgruppen zu einem 3-dimensionalen Gitter. Die Sulfatgruppen bilden im Rahmen der Genauigkeit Tetraeder mit mittlerem S-O-Abstand von 1,48 Å.

Die Strukturformel nach MACHATSCHKI lautet also



Die letzten Differenzfourierprojektionen dieser Arbeit zeigen schwache Aufspaltung einzelner Punktlagen an, so daß vermutet wird, daß weitere Verfeinerung der Struktur zur azentrischen Raumgruppe Cm führt, in der die Punktlagen ca. 0,1 Å von ihrer zentrischen Lage entfernt liegen können.

Tab. 1. Parameterwerte für Mn-Leonit

Atomart	Punktlage	x	y	z
2 Mn (1)	2 (a)	0	0	0
2 Mn (2)	2 (d)	0	0,500	0,500
8 K	8 (j)	0,171	0,263	0,248
4 S (1)	4 (i)	0,293	0	0,045
4 S (2)	4 (i)	0,290	0,500	0,478
8 O (1)	8 (j)	0,337	0,127	0,111
8 O (2)	8 (j)	0,334	0,373	0,412
4 O (3)	4 (i)	0,172	0	0,051
4 O (4)	4 (i)	0,184	0,500	0,100
4 O (5)	4 (i)	0,169	0,500	0,439
4 O (6)	4 (i)	0,191	0	0,376
8 H <sub>2</sub> O (1)	8 (j)	0,460	0,162	0,353
4 H <sub>2</sub> O (2)	4 (g)	0	0,225	0
4 H <sub>2</sub> O (3)	4 (i)	0,496	0	0,223

#### Literatur

ANSPACH, H.: Z. Krist. **101**, 39—77 (1939).

Ausführliche Veröffentlichung erfolgt in Acta Crystallographica.

#### Diskussionsbemerkung:

J. ZEMANN: Leonit stellt nach den Untersuchungen von Herrn Schneider einen der in letzter Zeit immer häufiger gefundenen Fälle dar, wo eine Atomanordnung beinahe (d.h. mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 Å für die Atomlagen) einer höheren Symmetrie angehört, als man bei sorgfältiger Verfeinerung findet. Es ist zu erwarten, daß diese Erscheinung noch in anderen Strukturen gefunden wird.

H. G. BACHMANN (Göttingen): **Die Kristallstruktur von Linarit.** (Mit 1 Tabelle im Text.)

Linarit,  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ , kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/m$  mit den Gitterkonstanten:  $a = 9,81$ ,  $b = 5,65$  und  $c = 4,70$  Å,  $\beta = 104,7^\circ$ ;  $Z = 2$ . Die Struktur wurde mit Hilfe zweidimensionaler Fouriermethoden bestimmt und sorgfältig verfeinert. Die R-Werte mit den endgültigen Parametern (Tab. 1) unter Berücksichtigung der beobachteten Reflexe betragen:  $R_{[001]} = 0,07_4$  und  $R_{[010]} = 0,08_8$ .

Tabelle 1

Atomart	Punktlage	Parameter		
		x	y	z
Pb	2 (e)	0,3432 <sub>5</sub>	$\frac{1}{4}$	0,015
Cu	2 (a)	0	0	0
S	2 (e)	0,666	$\frac{1}{4}$	0,550
O (1)	2 (e)	0,522	$\frac{1}{4}$	0,590
O (2)	2 (e)	0,658	$\frac{1}{4}$	0,235
O (3)	4 (f)	0,252	0,540	0,305
OH (1)	2 (e)	0,966	$\frac{1}{4}$	0,253
OH (2)	2 (e)	0,094	$\frac{1}{4}$	0,822

Kupfer wird planar von vier OH-Gruppen umgeben (Cu-OH (1) = 1,93 Å (2x), Cu-OH (2) = 1,98 Å (2x)). Über gemeinsame Kanten sind die  $\text{Cu}(\text{OH})_4$ -Quadrate zu einer  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Kette in Richtung der b-Achse verknüpft. Zwei entferntere Sauerstoffe ergänzen jedes  $\text{Cu}(\text{OH})_4$ -Quadrat zu einem stark verzerrten Oktaeder (Cu-O (3) = 2,53 Å (2x)). Das Blei zeigt eine pyramidale 3er-Koordination (Pb-OH (2) = 2,38 Å, Pb-O (3) = 2,44 (2x)); weitere, vermutlich nicht der Bindungskoordination zuzuordnende Sauerstoffe sind 2,82 Å, 2,97 Å, 3,00 Å etc. vom Blei entfernt. Die S-O-Abstände der Sulfatgruppe betragen im Mittel 1,48 Å.

Eine ausführliche Veröffentlichung der Strukturuntersuchung wird in „Acta Crystallographica“ erscheinen.

E. A. JUMPERTZ (Bonn): **Zur Struktur des Sklodowskit.**

Sklodowskit,  $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , wurde bisher von verschiedenen Autoren als rhombisch bezeichnet. Aus den morphologischen Daten wurde ein Achsenverhältnis  $a : b : c = 0,311 : 1 : 1,055$  bestimmt. Röntgenuntersuchungen von D. H. GORMAN (1958) ergaben jedoch monokline Symmetrie. Eigene Untersuchungen bestätigen im wesentlichen die Angaben GORMAN's mit folgenden Ergänzungen: Die Kristalle sind nach der b-Achse gestreckt und im allgemeinen verzwilligt. Zwillingsenebene ist wahrscheinlich (101). Aus den Auslöschungen folgt eindeutig, daß die Raumgruppe nur  $C_{2h}^3 - C 2/m$  sein kann. Es kann daher versucht werden, die Atomparameter mittels Fouriersynthesen festzulegen. Weiterhin wird geprüft, wie genau neben den schweren Uranatomen die Positionen von Mg und Si bestimmt werden können.

Diskussionsbemerkungen: STRUNZ, LIEBAU.

H. SAALFELD (Würzburg): **Strukturbesonderheiten des Hauyngitters.**

Hauyn,  $\text{Na}_6\text{Ca}_{1,5}[(\text{SO}_4)_{1,5} | \text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ , bildet eine Gerüststruktur aus  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -Tetraedern. In den Hohlräumen sitzen  $\text{SO}_4$ -Gruppen sowie die Na- und Ca-Ionen. Alle bisher untersuchten Hauyne des Eifelgebietes zeigen neben den Röntgenreflexen der Raumgruppe  $T_d^4 - P\bar{4} 3n$  eine große Anzahl von Überstrukturinterferenzen, die parallel zu den Richtungen [110] angeordnet sind. Einige Hauyne vom Vesuv zeigen diese Erscheinung nicht. Um die Ursache der Überstruktur zu ermitteln, sind sowohl vom Eifel-Hauyn als auch vom Vesuv-Hauyn Fourierprojektionen gerechnet worden. Der Vergleich beider Projektionen läßt sofort erkennen, daß für die Überstruktur die  $\text{SO}_4$ -Gruppen sowie ein Teil der Na- und Ca-Ionen verantwortlich sind. Beim Erhitzen kommt es nicht zu einer statistischen Verteilung, sondern zu einer Umordnung der Überstruktur, die bis zum thermischen Zerfall des Kristalls erhalten bleibt.

Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint in der Zeitschrift für Kristallographie.

## Diskussionsbemerkungen:

J. ZEMANN: Es wird darauf hingewiesen, daß in einer früheren Arbeit von Herrn Dr. SAALFELD (N. Jb. Miner., Monatshefte 1959, p. 38) für den zu Hauyn nahe verwandten Nosean Dimensionen der Sulfatgruppe angegeben werden, welche allen bisherigen kristallchemischen Erfahrungen widersprechen; mit den Parametern dieser Arbeit findet man  $S-O = \text{ca. } 1,8 \text{ bis } 2,0 \text{ \AA}$ , während die besten Werte der Literatur etwas unter  $1,50 \text{ \AA}$  liegen. Es wird gefragt, ob nach Ansicht des Vortragenden diese langen  $S-O$ -Abstände gesichert sind und wie die Dimensionen der  $SO_4$ -Gruppe in Hauyn gefunden wurden.

H. SAALFELD: Die Fourierprojektion von Nosean zeigt deutlich eine Aufweitung der Sulfatgruppe. Da die Projektion das Tetraedergerüst richtig wiedergibt, ist anzunehmen, daß auch die  $S-O$ -Abstände stimmen. Es würde sich damit auch die Frage von MACHATSCHKI (1934) beantworten, warum das  $SiO_4/AlO_4$ -Gerüst von Nosean gegenüber Sodalith etwas aufgeweitet ist, obwohl die Größe der Hohlräume im Sodalith den  $SO_4$ -Gruppen genügend Platz bieten. Beim Hauyn liegen die  $S-O$ -Abstände im Bereich von etwa  $1,7 \text{ \AA}$ . Genaue Angaben sind wegen der gegenseitigen Überlappung der Atome nicht möglich. Die Aufweitung der  $SO_4$ -Gruppen könnte durch eine Wechselwirkung des Tetraedergerüsts mit den Silikatgruppen zustande kommen. Es ist fraglich, ob ein Vergleich mit den Sulfaten angebracht ist, da Nosean und Hauyn Silikate sind, wo lediglich  $SO_4$ -Gruppen eingelagert werden.

J. ZEMANN (Göttingen): **Die Kristallstruktur von  $Li_3PO_4$  und ihre Bedeutung für die Kristallchemie des Lithiums.**

Die Kristallstruktur von  $Li_3PO_4$  wurde in den Projektionen parallel zu den beiden kürzesten Achsen der rhombischen Elementarzelle bestimmt und sorgfältig verfeinert; dabei wurden für den Cu-Bereich von Weissenbergaufnahmen unter Berücksichtigung aller (also auch der nicht beobachteten Reflexe) folgende Zuverlässigkeitsindizes erreicht:  $R_{[001]} = 0,05_9$ ,  $R_{[100]} = 0,05_6$ .

Die  $PO_4$ -Tetraeder liegen, wie schon von ZAMBONINI u. LAVES (1932) vermutet, im Prinzip analog wie die  $SiO_4$ -Tetraeder im Olivin. Im Gegensatz zum Vorschlag dieser Autoren wurde jedoch gefunden, daß alle Lithiumionen in Tetraederlücken sitzen.  $Li_3PO_4$  kristallisiert also nicht in einem aufgefüllten Olivintyp, sondern in einem eigenen Typ, für welchen es bisher der einzige Vertreter ist.

Es wird darauf hingewiesen, daß in den beiden schwerlöslichen Sauerstoffsalzen des Lithiums,  $Li_2CO_3$  und  $Li_3PO_4$ , die  $Li^+$  in tetraedrischer Koordination auftreten. Die ausführliche Veröffentlichung erscheint in „Acta Crystallographica“.

HEINZ URBAN (Clausthal-Zellerfeld): **Zur Genese und Struktur von Metahalloysit.**

Elektronenmikroskopische, röntgenographische und infrarotspektrographische Untersuchungen zeigten, daß in brasilianischen Kaolinen häufig Gemische von Kaolinit und Metahalloysit auftreten. Entgegen der Ansicht brasilianischer Autoren besteht keine Veranlassung, ein neues Mineral, den „röhrenförmigen Kaolinit“, zu postulieren.

Parallel zur pseudohexagonalen Basis abgespaltene Kaolinitblättchen wandeln sich durch Einrollung unmittelbar in Metahalloysit um. Durch „korkenzieherartige“ Einrollung entstehen auch Röhren, die länger sind als die größten in den Präparaten angetroffenen Kaolinitblättchen-Diagonalen. Hieraus wird geschlossen, daß neben der Einrollung eine Gleitung der Schichtpakete aufeinander vonstatten geht.

Eine strukturelle Deutung dieses Vorganges ist durch Kombination der Strukturvorschläge von HENDRICKS und BATES möglich.

Diskussionsbemerkung: NOLL.



S. RÖSCH (Wetzlar): **Kristallographische Forschungsmöglichkeiten mittels der optischen Reflexphotographie.** (Mit Tafel 4—5 und 2 Abbildungen im Text.)

1. Vor 35 Jahren habe ich bei der Tagung der D.M.G. in Zürich (der ersten von mir besuchten) mein Verfahren der Reflexphotographie bekanntgegeben. Vorläufer auf diesem Gebiet waren V. GOLDSCHMIDT (in Heidelberg), der um 1896/1900 zusammen mit C. PULFRICH (Jena) ein „photographisches Goniometer“ erfand<sup>1)</sup>, das bis zum Versuchsmodell (Abb. 1) gedieh, P. GROTH<sup>2)</sup>, der gemeinsam mit K. STÖCKL vor 1900 unternommene Versuche zur photogrammetrischen Messung an zerfließlichen Kristallen erwähnt, und M. SCHWARZMANN<sup>3)</sup>, dessen Studien am weitesten führten. Da meine eigenen Publikationen<sup>4)</sup> meist an etwas abseits gelegenen Stellen erschienen sind, ist es vielleicht berechtigt, die heutigen Fachgenossen einmal wieder an die Methode zu erinnern, zumal diese auch heute noch nützliche Hilfe leisten kann. Sie hatte sich damals bestens bewährt zur Vereinfachung und Erweiterung der Goniometrie und zur Erforschung der Topologie von Kristall- u.a. Oberflächen; zahlreiche unverhoffte Anwendungsgebiete in der Edelmetalluntersuchung, Kriminaltechnik, Kugelstahltechnologie, Glanzmessung, in der Strömungsphysik, der Augenheilkunde, ja der experimentellen Regenbogenphysik konnten damals festgestellt werden, wurden aber leider noch nicht durchweg in genügendem Maß weiterverfolgt und ausgewertet. Hier möge auf einige speziell kristallkundliche Möglichkeiten hingewiesen werden.

Die Abb. 2 zeigt ein damals mit Vorteil verwendetes Spezialgerät mit Lichtquelle zur Lieferung eines Parallel-Lichtbündels, Kristallträger nebst Justierwerk, Vertikal- und Horizontal-Teilkreis (V und H) wie beim GOLDSCHMIDT-Goniometer, Zylinder und ebene Platte zur Aufnahme der photographischen Schicht (Film oder Papier 13×18 cm). Die winkelmäßige Auswertung der Reflektogramme erfolgt mittels einiger damals berechneter und gedruckter Diagramme; intensitätsmäßige Auswertungen befolgen die Regeln der üblichen Schwärzungsmessungen.

2. Die Vorteile der photographischen Registrierung kommen besonders zur Geltung bei Objekten mit komplizierter Oberflächenstruktur, also z. B. bei ebenflächig-polygonalen Kristallen mit sehr vielen Facetten. Hier enthebt die Photographie den Forscher der mühsamen Einzelarbeit des Winkelablesens und Projizierens: Er erhält sofort ein Projektionsbild und kann darin bereits alle Zonenverbände klar erkennen. Daneben kann er ja auch die erforderliche Skizze des Kristalls durch eine mikro- oder makrophotographische Aufnahme ersetzen, die ihm die Indizierung der Flächen ermöglicht. Abb. 3 zeigt als Beispiel das Reflektogramm eines nur stecknadelkopfgroßen Kriställchens aus der Sammlung V. GOLDSCHMIDT, Heidelberg.

3. War in den eben genannten Fällen der Vielflächen-Goniometrie die Photographie nur eine angenehme Arbeiterleichterung, so zeigt sich, daß bei krummflächigen Gebilden, wie es z. B. Ätzkörper sind, Verhältnisse vorliegen, die nach geometrischer Lage und relativer Intensität (Flächengröße und -güte) durch die visuelle Goniometrie meist überhaupt nicht bewältigt werden können. Welch interessante Bilder mit schönsten Symmetrieerscheinungen hierbei auftreten können, mag unter vielen anderen Beispielen an Abb. 4 ersichtlich werden. Gerade auf diesem Gebiet scheinen mir noch große Forschungsmöglichkeiten zu liegen, die uns etwa den gesetzmäßigen Abbau eines Kristalls beim Lösungsvorgang von der Kugelform bis zum endgültigen „Lösungsendkörper“ (nach V. GOLDSCHMIDT, H. HIMMEL und M. SEEBACH) klarlegen. Je nach Substanzart, Ätzmittel und Lösungsgenossen erhält man Reflexbilder von großer Mannigfaltigkeit, die zeitlich stark variieren, bis sie dem jeweils typischen, klar aufgebauten Endstadium zustreben. Von dem dabei wirksamen Zusammenspiel kristallographischer Kohäsionskräfte, chemischer und mechanischer Lösungskräfte und hydrodynamischer Wirkungen (Oberflächenspannung!) wissen wir im Einzelfall noch

<sup>1)</sup> Erstmals beschrieben in RÖSCH, S.: Goniometrie auf photographischem Wege. — Ber. Sächs. Akad. Wiss., Leipzig, mathem.-phys. Kl. **77** (1926), 89—98.

<sup>2)</sup> GROTH, P.: Physikalische Krystallographie. 4. Aufl. (1905), 675.

<sup>3)</sup> SCHWARZMANN, M.: Kristallophotogrammetrie. — N. Jb. Miner. **2** (1900), 1—38, **1** (1901), 9—17.

<sup>4)</sup> Insbesondere RÖSCH, S.: Über Reflexphotographie. — Abh. mathem.-phys. Kl. sächs. Akad. Wiss. Leipzig **39** (1926), Nr. 6, 1—62, mit 7 Tafeln u. 90 Abb.; ferner zahlreiche Aufsätze in technischen Fachzeitschriften.



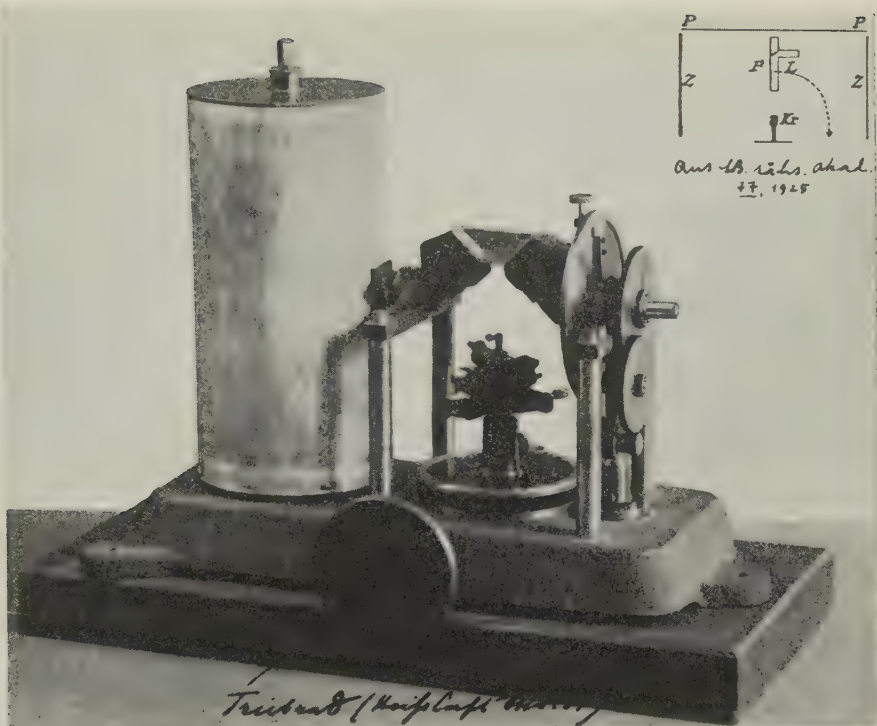


Abb. 1 a

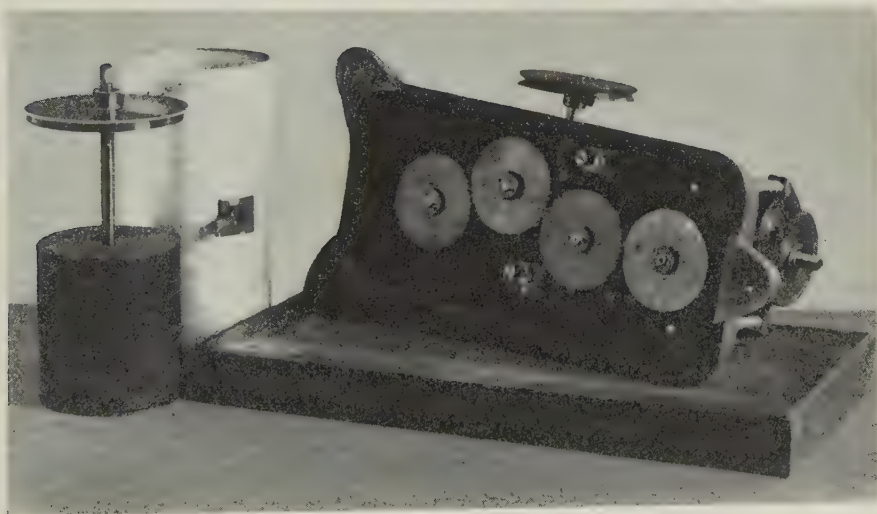


Abb. 1 b

Abb. 1. Photographisches Goniometer von V. GOLDSCHMIDT und C. PULFRICH (1898/1900)  
a) Ansicht von vorn, b) Ansicht von unten.

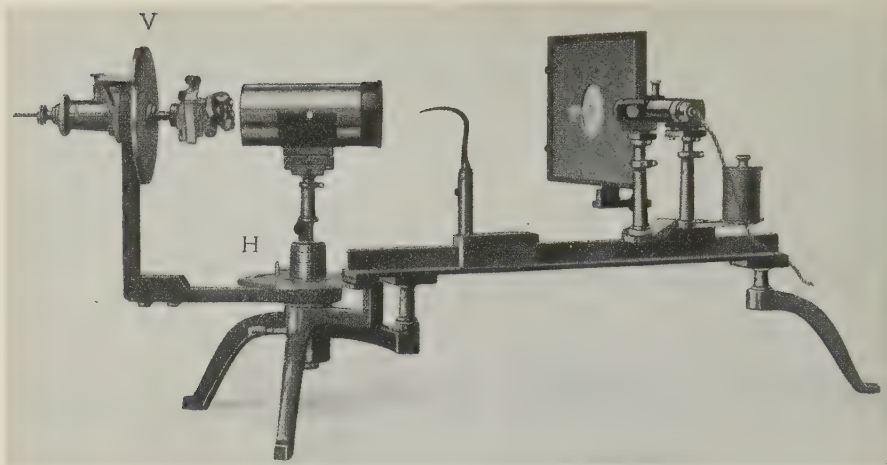


Abb. 2. Zweikreisiger Reflektograph nach S. RÖSCH (1926).

herzlich wenig. Und kaum eine Untersuchungsmethode kann uns hier so viele Aufschlüsse versprechen wie das Reflexstudium.

4. Im engen Zusammenhang damit stehen Feinstrukturstudien, die ihrerseits wiederum das Vizinalenproblem berühren, Studien, wie sie von zahlreichen Forschern betrieben wurden, von denen ich z. B. an KALB (Köln) erinnern möchte. Beim Betrachten von Reflexbildern wie Abb. 5 drängt sich der Wunsch geradezu auf, den sicherlich nirgends zufälligen Einzelheiten nachzugehen, die ein solcher Zwischenkörper des Lösungsvorgangs demonstriert, die angedeuteten Zonenlinien zu indizieren, bei denen ebenso interessant und wichtig die durch Reflexe markierten Zonen wie die durch leere Stellen betonten „Gratlinien“ des Ätzkörpers zu sein scheinen<sup>5)</sup>!

5. In meiner Studie von 1931 ist in dieser Hinsicht besonders auf die Unterscheidung von eigengesetzlichen Erscheinungen und statistischen Zufälligkeiten hingewiesen. Es ist nicht ohne Interesse, daß gerade die Reflexphotographie uns ein Mittel bietet, auf experimentellem Weg diese Trennung durchzuführen. Am Beispiel der Abb. 6 mag die Art solcher Typenstudien erläutert werden<sup>6)</sup>. Von einer Magnetit-Einkristallkugel, die zuvor geätzt war, wurden Reflexaufnahmen aller 8 gleichwertigen (111)-Stellen der Oberfläche gemacht, die jeweils die dort herrschende dreizählige Symmetrie, daneben aber auch zufällige individuelle Einzelheiten zeigten. Macht man diese 8 Aufnahmen alle auf die gleiche Stelle der Photoschicht, und zwar jeweils nur mit  $\frac{1}{8}$  der nötigen Belichtungszeit, so dokumentieren sich (von Besonderheiten wie Intermitzenzeffekt, Schwarzschildeffekt usf. abgesehen) nur die allen 8 Stellen gemeinsamen, also die typischen Reflexe; die Zufälligkeiten bleiben unter der aktinischen Reizschwelle.

Es besteht kein Zweifel, daß eine eingehendere Beschäftigung mit solchen reflektographischen Studien noch manche methodische Verbesserung, manches erkenntnis-mäßig wertvolle Ergebnis und wohl auch noch manches weitere Anwendungsgebiet erschließen würde.

<sup>5)</sup> Erste Hinweise hierauf findet man in RÖSCH, S.: Über Feinstrukturen im Reflexbild. — N. Jb. Miner., Beil.-bd. 64 A (BBAUNS-Festband, 1931), S. 35—46 mit Tafel 3—6, ferner: Die Intensitätsverhältnisse bei Reflektogrammen. — Z. Kristallogr. 65 (1927), S. 28—45. Auch sei die schöne Spinellstudie F. RINNES erwähnt: N. Jb. Miner., Beil.-bd. 58 A (1928), S. 43—108.

<sup>6)</sup> Vergl. auch RÖSCH, S.: Das Farbsehen des menschlichen Auges und der photographischen Schicht. Festschrift 100 Jahre Schleussner, 3 Vorträge (Ffm. 1960), S. 86, wo dieses Bild von 1926 ebenfalls zitiert ist.

**H. PILLER (Oberkochen): Ein neues Mikroskop-Refraktometer.**

Es wird ein einfaches Gerät zur Brechzahlbestimmung von Flüssigkeiten beschrieben. Wichtigstes optisches Element ist ein linsenförmiger Hohlraum, der in eine Planfläche eines Glaskörpers eingeschliffen ist und mit wenigen Tropfen der zu messenden Flüssigkeit gefüllt und durch ein Deckglas abgeschlossen wird. Es besteht ein aus Elementarformeln der geometrischen Optik abgeleiteter Zusammenhang zwischen der Brechzahl einer — in diesem Falle durch eine Flüssigkeit gebildeten — Linse und dem Abbildungsmaßstab eines durch sie erzeugten Bildes. Die Linse bildet eine Strecke bestimmter Länge, die auf der gegenüberliegenden Planfläche des Glaskörpers aufgetragen und in Brechzahlintervallen unterteilt ist, in das Okular eines Mikroskops ab. Der Glaskörper wird beim Messen um ein vorgegebenes Intervall senkrecht zur Mikroskopachse verschoben, wobei in der Endstellung der Brechzahlwert für die Füllflüssigkeit im Mittelpunkt eines Okularfadenkreuzes abzulesen ist. Direkt ablesbar: Brechzahlen zwischen  $n_D = 1,3$  und  $2,0$  in Intervallen von  $0,005$ , Intervalle von  $0,0005$  schätzbar.

Beigegebene Korrekturtabellen ermöglichen außerdem Brechzahlbestimmungen für  $\lambda = 656\text{ m}\mu$  und  $486\text{ m}\mu$ , z. B. unter Zuhilfenahme eines Interferenz-Farbfilters.

Einzelheiten werden beschrieben in „Mikroskopie“ Bd. 15.

---

**W. HOFFMANN (Hamburg): Über die Bestimmung der Größe und Orientierung von Tensorellipsoiden einiger physikalischer Eigenschaften in monoklinen Kristallen.<sup>1)</sup>**  
(Mit 2 Abbildungen im Text.)

Kristallphysikalische Eigenschaften wie Dielektrizitätskonstante bzw. Refraktion des Lichtes, Wärmeleitvermögen oder thermische Dilatation sind im allgemeinen richtungsabhängig. Soweit sie sich durch symmetrische Tensoren beschreiben lassen, sind die ihnen zugeordneten Tensorflächen vom 2. Grade, d. h. Ellipsoide bei gleichem Vorzeichen aller drei Hauptkonstanten, Hyperboloide bei evtl. entgegengesetzten Vorzeichen. In monoklinen Kristallen im speziellen fällt eine Hauptachse der Tensorflächen mit der kristallographischen b-Achse zusammen, während die beiden anderen Hauptachsen in der Ebene senkrecht zur b-Achse (010) beliebig orientiert sein können. Die wohl ausführlichste Behandlung findet dieser Gegenstand in dem Lehrbuch der Kristallphysik von W. VOIGT. Für die Berechnung der Hauptkonstanten aus Beobachtungen gibt Voigt im Falle monokliner Kristalle den Gang der Bestimmung an. Den Tensor in Richtung der b-Achse gewinnt man durch direkte Beobachtung in dieser Richtung, die beiden anderen durch Beobachtung in drei unabhängigen Richtungen der Ebene (010).

Für den Fall der Refraktion des Lichtes soll die Bestimmung von Größe und Orientierung des Tensorellipsoids im Folgenden am Beispiel des Whewellit kurz dargestellt werden. Aus dem monoklinen Material wird ein Schleifpräparat mit drei Prismen von je  $120^\circ$  Flächennormalenwinkel so orientiert geschliffen, daß die Querschnittsebene parallel der Symmetrieebene (010) verläuft. Werden nun an den drei Prismen dieses sogenannten Triangels nach der Prismenmethode die Refraktionskonstanten gemessen, so erhält man an jedem Prisma zwei Werte, die Hauptrefraktion  $n_x$  und einen Zwischenwert  $n_1$ , bzw.  $n_2$  und  $n_3$ . Die an den drei Prismen gewonnenen Zwischenwerte erfüllen die Gleichung der Schnittellipse der Indikatrix mit der Ebene (010). Zur Berechnung der Hauptrefraktionen  $n_x$  und  $n_z$  und der Orientierung der Indikatrix, die mit der Neigung einer Hauptachse gegen eine morphologisch gegebene Richtung bestimmt ist, hat man eine Koordinatentransformation von den Hauptachsen der Schnittellipse auf eben solche morphologischen Koordinaten ( $\xi$ ,  $\zeta$ ) durchzuführen. Die Transformation führt auf die Ellipsengleichung

$$A \xi^2 + B \zeta^2 + C \xi \zeta = 1 \quad (1)$$

---

<sup>1)</sup> Der Vortrag konnte aus Zeitmangel nicht gehalten werden.

Die an den drei Prismen gemessenen Brechungs-exponenten und Prismenwinkel führen auf drei unabhängige Koordinatenpaare ( $\xi_k, \zeta_k$ ) mit  $k = 1, 2, 3$ , die alle die Gl. (1) erfüllen. Die Konstanten A, B, C sind damit als Auflösung eines Gleichungssystems von drei Gleichungen mit drei Unbekannten zu gewinnen. Durch die Koeffizienten A, B, C sind die gesuchten Hauptrefraktionen und die Indikatrixorientierung  $\varrho$  nach den Gleichungen

$$\operatorname{tg} 2\varrho = \frac{C}{A - B}$$

$$\frac{1}{n_x^2} = \frac{1}{2} \left( A + B - \frac{C}{\sin 2\varrho} \right) \quad (2)$$

$$\frac{1}{n_z^2} = \frac{1}{2} \left( A + B + \frac{C}{\sin 2\varrho} \right)$$

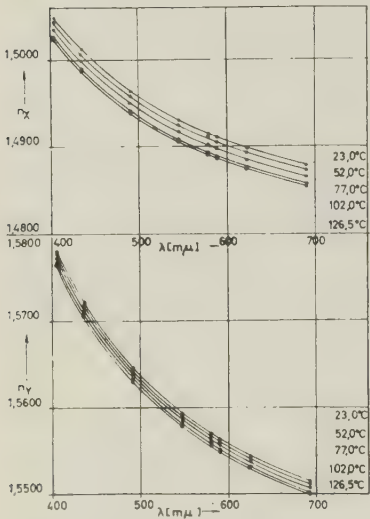


Abb. 1. Dispersion der Hauptlichtbrechungen  $n_x$  und  $n_y$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

bestimmt. Neben der Dispersion der optischen Konstanten und optischen Orientierung läßt sich nach der angegebenen Methode in bequemer Weise auch deren Temperaturabhängigkeit bestimmen. Abb. 1 und Abb. 2 zeigen am Beispiel des Whewellits einige der gewonnenen Ergebnisse. Die umfangreichen Rechnungen wurden mit Hilfe des elektronischen Digitalrechners IBM 650 durchgeführt.

Bei der Anwendung der Methode auf die Refraktion ist ein wesentlicher Punkt zu berücksichtigen. Man hat nämlich darauf zu achten, daß an den drei Prismen gerade die Refraktionen gemessen werden, für die der elektrische Vektor in der Halbierungsebene des Prismas parallel und senkrecht zur Prismenkante schwingt. Das ist aber bei der schiefen Orientierung des Prismas gegen die Hauptachsen der Indikatrix nicht mehr für die Minimaleinstellung des abgelenkten Strahls der Fall, sondern nur dann, wenn die Wellennormale den Kristall symmetrisch durchsetzt. Die Abweichung der Minimaleinstellung von der symmetrischen hängt dabei von der Orientierungsschiefen des Prismas und der Höhe der Doppelbrechung des Materials ab. Ein Maß für die Abweichung gibt eine Formel für die Änderung des Ablenkungswinkels mit dem Einfallswinkel

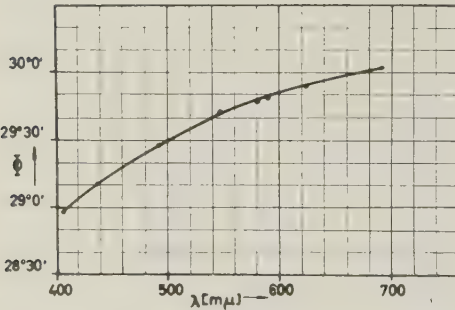


Abb. 2. Dispersion der Auslöschungsschiefe  $\Phi = Z^c$  auf (010) bei 23° C.

$$\frac{d\delta}{di} = 1 - \frac{\cos i \cos r'}{\cos r \cos i'} \frac{\left( \frac{B + C \sin^2 \mu}{C \sin \mu \cos \mu} - \operatorname{tg} r' \right)}{\left( \frac{B + C \sin^2 \mu}{C \sin \mu \cos \mu} + \operatorname{tg} r \right)} \quad (3)$$



Darin bedeuten:

$i$  = Einfallswinkel,  $r$  = dazugehöriger Brechungswinkel

$i'$  = Austrittswinkel,  $r'$  = dazugehöriger Brechungswinkel

$B = n_x^2$ ,  $C = (n_z^2 - n_x^2)$

$\mu$  = Abweichung der Wellennormalenrichtung im Kristall von einer Hauptrefraktionsrichtung.

Diese Formel geht für optisch isotrope Körper oder bei spezieller Lage der Hauptrefraktionen in der Halbierungsebene des Prismas parallel und senkrecht zur Prismenkante über in die bekannte Bedingung

$$\frac{d\delta}{di} = 1 - \frac{\cos i \cos r'}{\cos r \cos i'} \quad (4)$$

Der symmetrische Durchgang der Wellennormalen durch den Kristall kann an den Prismen des Triangels in der Weise erreicht werden, daß das Spaltbild des abgelenkten Strahls mit dem Spiegelbild des Spaltes an der Gegenfläche des Prismas zur Deckung gebracht wird.

Die geschilderte Methode leistet wertvolle Dienste beim Studium der Orientierung der Hauptkonstanten kristallphysikalischer Eigenschaften monokliner Kristalle in ihren Beziehungen zur Kristallstruktur, insbesondere zur Orientierung ganzer Molekülkomplexe. Im Falle der Refraktion des Lichtes bietet die Anwendung der Methode im UR-Bereich wegen der Beziehung zur Dielektrizitätskonstanten und damit zur Polarisierbarkeit bei veränderlicher Orientierung zum Kristallgebäude interessante Möglichkeiten. Andere kristallphysikalische Eigenschaften, wie z. B. Wärmeleitfähigkeit und thermische Dilatation sind bei geringer Abänderung der Methode zu behandeln. Im Falle der Wärmeleitung sind z. B. Untersuchungen in Kombination mit einem in Hamburg von H. NOHADANI ausgearbeiteten Meßverfahren geplant. Nach diesem Verfahren lassen sich in kürzester Zeit an Oberflächen recht kleiner Kristallpräparate zuverlässige Werte messen. Geht man dann bei monoklinen Kristallen von einem sechsseitigen Schleifpräparat aus, bei dem die Querschnittsebene wiederum die Ebene (010) ist, so können bei Messung normal zu (010) und in den drei unabhängigen Richtungen normal zu den Flächen des sechsseitigen Körpers Größe und Orientierung der Tensorfläche der Wärmeleitung mit guter Genauigkeit festgelegt werden, eine besonders bei tiefen Temperaturen vom theoretischen Standpunkt interessante Untersuchung.

## Gruppe: Petrologie, Lagerstättenkunde und Geochemie

WILHELM AHRENS (Krefeld): **Die tektonische Stellung des Laacher-See-Vulkanismus.**

Das Exkursionsprogramm der diesjährigen Tagung befaßte sich im wesentlichen mit vulkanologischen Fragen. In diesen Grenzbereich zwischen Petrologie und Geologie gehört auch eine Erörterung der tektonischen Stellung der einzelnen Vulkangebiete. Daß ich mich dabei auf das Laacher-See-Gebiet beschränkte, lag daran, daß die Zusammenhänge hier zur Zeit klarer zu übersehen sind, als in der Westeifel und im Siebengebirge. — Oft wiederholte Einzelfragen, z. B. welche Vulkane auf derselben Spalte sitzen, wurden nur am Rande behandelt. Wesentlicher erschien der Versuch, Vorgänge in größerer Tiefe in die Betrachtungen einzubeziehen.

Daß der Laacher Vulkanismus in irgendeiner Form mit der Entstehung des Neuwieder Beckens zusammenhängt, war schon manchem der alten Geognosten klar. Auch wir wenden uns zunächst der Entstehung des Neuwieder Beckens zu.

Seit dem jüngeren Pliozän wölbte sich der „Rheinische Schild“ (CLOOS) langsam heraus. Seine Nordseite („Westdeutsche Großscholle“, QUIRING) hob sich im S und senkte sich im N, wobei die Kippungsaxe allmählich aus der Gegend von Bonn nordwärts bis Wesel—Geldern wanderte. Die Hebung im S, deren Scheitel zwischen

Koblenz und Trechtinghausen lag, ging nicht überall gleichmäßig vor sich. Vorgezeichnet an alten Strukturen blieben einzelne Teile des Gebirges zurück, d.h. sie sanken relativ zu ihrer Umgebung ab. Das größte derartige Senkungsgebiet ist das Neuwieder Becken.

An Hand einer neu entworfenen Strukturkarte wurde zunächst der Bau des Neuwieder Beckens erörtert. Als Bezugsfläche diente bei der Konstruktion eine alttertiäre Landoberfläche. Die Karte stellt also die Summe und die Differenz aller Bewegungen dar, die seit dem jüngeren Alttertiär erfolgt sind. Ältere Strukturen treten daher unmittelbar nicht mehr heraus. Vergleiche mit Verebnungen aus späterer Zeit (im wesentlichen Flußterrassen) zeigen, daß die Hauptbewegungen, die zur Bildung des Neuwieder Beckens in seiner heutigen Gestalt führten, an der Wende Pliozän-Pleistozän erfolgten und daß die Bewegungen während des ganzen Pleistozäns weitergingen, ja, daß sie jetzt noch nicht völlig abgeklungen sind.<sup>1)</sup>

Eine Verbreitungskarte der Ausbruchspunkte der quartären Ergußsteine und Tuffe des Laacher-See-Gebietes sowie der natürlichen Kohlensäure-Austritte zeigt, daß sie im nordöstlichen Teil des Neuwieder Beckens völlig fehlen. Kein Ausbruchspunkt geht über den im Rheintal zwischen Brohl und Andernach verlaufenden Sprung und seine südöstliche Verlängerung nach E hinaus. Die heutigen Beobachtungsmöglichkeiten lassen es als nahezu sicher erscheinen, daß diese Störungszone südöstlich des Andernacher Sprunges zwar mehrfach durch jüngere Querstörungen unterbrochen und verschoben ist, aber auch noch über den Bassenheim-Bendorfer Sprung nach SE hinausgeht.

Unsere Kenntnisse über den tieferen Untergrund des Laacher-See-Gebietes beruhen bis jetzt fast ausschließlich auf dem Studium der Auswürflinge in den verschiedensten Tuffen. In allen vulkanischen Lockermassen überwiegen weitaus die Bruchstücke devonischer Gesteine. Ihre genaue stratigraphische Einstufung ist zwar i.a. nicht möglich. Es spricht jedoch keine Beobachtung dagegen, sie sämtlich in die Sieger Schichten einzureihen, die auch an der Oberfläche anstehen. Eine Ausnahme machen lediglich schwach phyllitische Schiefer in einem Tuff bei Niederzissen, die petrographisch dem Gedinne des Ebbe-Sattels entsprechen.

Im übrigen finden sich ausschließlich Gesteine des Hochkristallins. Die Sieger Schichten müssen also — praktisch überall — unmittelbar das Kristallin überlagern. Sie sind varistisch stark gefaltet und verschuppt. Ihre Grenze gegen das Kristallin müssen wir uns als große Abscherungsfläche vorstellen. Wie tief sie liegt, wissen wir nicht. Seismische Untersuchungen stehen noch aus.

Die Ausdehnung dieses kristallinen Hochgebietes ist uns natürlich auch noch nicht bekannt. Die recht intensiven seismischen Untersuchungen im Siegerland und seiner Umrandung führten zunächst zu der Auffassung, daß auch hier ein verhältnismäßig gering mächtiges Varistikum vorhanden sei. Nach neueren Deutungen ist dies jedoch recht unwahrscheinlich. Wir können jedenfalls feststellen, daß nichts dagegen spricht, unter dem Laacher-See-Gebiet ein besonders hoch gelegenes Kristallin anzunehmen, das vor allem nach E rasch absinkt.

In der Strukturkarte des Neuwieder Beckens sind, wie erwähnt, alle Bewegungen registriert, die seit Beginn des Oligozäns erfolgten. Es wurde ferner darauf hingewiesen, daß die älteren, vor-oberpliozänen Bewegungen ein sehr geringes Ausmaß gegenüber den jüngeren hatten. Trotzdem sind sie für die erdgeschichtliche Entwicklung außerordentlich wichtig. Dabei sind die Auswirkungen tektonischer Phasen gegen Ende des Oligozäns weniger bedeutungsvoll als langsame, in gewissem Sinn epirogenetische Bewegungen während des Oberoligozäns.

Im Streichen des varistischen Gebirges liegt eine sehr alte, in vor-oligozäner Zeit wieder aktivierte Senkungszone, die deshalb in der Strukturkarte nicht unmittelbar registriert ist. Sie umfaßt das Neuwieder Becken und geht im NE in Senkungszone des südwestlichen Westerwaldes über. H.-D. PFLUG hat versucht, sie genauer festzulegen. Doch reichen die gesicherten paläontologischen Daten hierfür heute noch nicht aus.

<sup>1)</sup> Die Karte erscheint mit geologischem Begleittext demnächst im Geologischen Jahrbuch in Hannover. Hier werden alle im Folgenden nur kurz angedeuteten Einzelheiten ausführlich behandelt.

In einer etwa quer dazu verlaufenden, NNW—SSE gerichteten, ebenfalls durch alte Strukturen vorgezeichneten Zone fanden während des Oberoligozäns und vermutlich auch noch später Senkungen statt. Diese Zone ist im Innern des Beckens besonders breit und durch Brackwasser-Ablagerungen ausgezeichnet (vor allem in der Gegend Kärlich-Saffig-Plaidt; das Senkungsgebiet dürfte aber über Niedermendig hinaus nach W bis Mayen gereicht haben: Kalkeinschlüsse in der Lava des Ettringer Bellerberges). Vielleicht sind auch gewisse Bildungen im Ostteil des Neuwieder Beckens (Kreuzkirche) dieser Senkungszone zuzuordnen. Ob die Verbindung mit einem oberoligozänen Meeresarm von S (Mainzer Becken) her erfolgte oder von N, ist für unsere Fragestellung unerheblich. Daß diese Zone jedoch die Niederrheinische Bucht mit dem Mainzer Becken verbindet, ist nachweisbar. Eine Aneinander-Reihung kleiner Senkungszone (Herchenberger Becken, Waldorfer Becken, Coisdorfer Becken) bildet den Übergang zur Südspitze der Niederrheinischen Bucht. Auch nach SSE schließen sich kleine Senken an das Neuwieder Becken an: Polcher Senke, Senke von Rüber-Dreckenach, und von dort bis zur Mosel. Der weitere Verlauf zum Mainzer Becken muß im einzelnen noch untersucht werden. — Ob es sich bei dieser Zone um ein eigentliches „Lineament“ handelt, sei dahingestellt.

Wir fassen diese Beobachtungen zusammen: Das Neuwieder Becken liegt in einer langgestreckten, alten, im Voroligozän wieder aktiven, varistisch streichenden Senkungszone. Etwa quer dazu (NNW—SSE) verläuft (im heutigen Neuwieder Becken linksrheinisch) eine ebenfalls alt angelegte Deformationszone, in der seit dem Oberoligozän Senkungen wieder nachweisbar sind. — Der tiefere Untergrund ist durch eine besonders hohe Lage des Kristallins charakterisiert, das — wahrscheinlich schon im Ostteil des heutigen Neuwieder Beckens — nach E abfällt.

In diesem Gebiet setzte nun seit dem Ende des Pliozäns mit der Heraushebung des Rheinischen Schildes eine Phase starker Hebung und Bruchbildung ein, die zur Entstehung des heutigen Neuwieder Beckens führte. — Unmittelbar nach den Hauptbewegungen an der Wende Pliozän—Pleistozän begannen die Ausbrüche im Laacher-See-Gebiet. Sie erreichten ihren Höhepunkt während des — allerdings sehr langsamen — Abklingens der tektonischen Ereignisse.

Wie ist es nun zu der eigenartigen Verteilung der vulkanischen Oberflächenbildungen gekommen: Massierung im südwestlichen Teil des Neuwieder Beckens und seiner Umrandung, völliges Fehlen im Nordosten? — Bei der Erörterung dieser Frage können wir davon ausgehen, daß im Laacher-See-Gebiet der Magmenherd bzw. die Magmenherde etwa senkrecht unter den Vulkanen liegen. Dies zeigt eindeutig die Lage der Kohlensäure-Austritte.

Unter Zugrundelegung eines ersten Entwurfs der Strukturkarte des Neuwieder Beckens und nach längeren Diskussionen mit dem Vortragenden stellte H. Cloos 1939 die Vorgänge im Prinzip folgendermaßen dar: Nimmt man an, daß auf einer tief reichenden, NNW streichenden, etwa im heutigen Rheintal verlaufenden Spalte das Magma gefördert wurde, so bewirkte die tiefe tektonische Absenkung im NE des Neuwieder Beckens ein Abdrängen des Magmas nach W bzw. NW, sobald es bei seinem Aufstieg die Grenze Kristallin—Varistikum erreicht hatte.

Ob diese Deutung richtig ist, hängt davon ab, wie wir uns die Fortsetzung der jungen Störungen in das Kristallin vorzustellen haben oder, richtiger ausgedrückt, durch welche Vorgänge in der Tiefe der Einbruch des Neuwieder Beckens im Plio-Pleistozän ausgelöst wurde. Die ganze Asymmetrie kann schon als Folge des Abfallens der Oberfläche des Kristallins nach N oder NE gedeutet werden.

Die Grenze Varistikum—Kristallin als den eigentlichen Ausbreitungshorizont des Magmas anzusehen, liegt nach allgemeinen Erfahrungen nahe. Es ist aber zu beachten, daß die Ergebnisse der jahrzehntelangen Erforschung der kristallinen Auswürflinge und ihrer Umbildungen darauf hindeuten, daß das Magma sich lange im Kristallin aufhalten haben muß. Es ist deshalb durchaus denkbar, daß auch innerhalb des Kristallins ausgedehnte Unstetigkeitsflächen auftreten, die eine Ausbreitung des Magmas auch im Unterbau ermöglichten.

Trotz mancher Einzelheiten, die wir bereits übersehen können, sind wir von einer sicher fundierten Erklärung der tektonisch-magmatischen Zusammenhänge noch weit entfernt. Was vor allem fehlt, sind umfangreiche geophysikalische, besonders seismische Untersuchungen. Mit dem Beginn derartiger Arbeiten ist in absehbarer Zeit zu rechnen.



Wesentliche Beiträge zur Beantwortung dieser Fragen können auch Neuuntersuchungen der Mineral-Neu- und Umbildungen in den kristallinen Schiefern bringen. Wir kennen jetzt die Entstehungsbedingungen bzw. die Entstehungsmöglichkeiten vieler dieser Mineralien. Durch vergleichende Untersuchungen wird man zu Schlüssen über die physikalischen Bedingungen kommen können, die während des Aufdringens und der Platznahme des Magmas im Plio-Pleistozän geherrscht haben. Durch zusätzliche Auswertung geophysikalischer Daten wird man ferner zu Vorstellungen über die Rindentiefe gelangen, in der sich diese Vorgänge abspielten.

Im übrigen dürfen wir das Laacher-See-Gebiet nicht isoliert betrachten. Um zu einer wirklichen Erklärung der Vorgänge in der Tiefe zu kommen, müssen wir zeitlich und räumlich über das Laacher-See-Gebiet hinausgreifen. — Die jungen Basalte des Westerwaldes sind pliozän.<sup>2)</sup> Sie stehen also zeitlich dem pleistozänen Vulkanismus im Laacher-See-Gebiet und in der Westeifel wesentlich näher, als den Ereignissen, die während des Oberoligozäns zur Bildung der Trachyte und ähnlicher Gesteine in ihrer nächsten Umgebung führten. — Muß man nun für die Tiefenlage der entscheidenden magmatischen Vorgänge Zehner von Kilometern annehmen, schrumpfen auch die räumlichen Unterschiede, vor allem zwischen Laacher-See-Gebiet und Westeifel völlig zusammen. Nur bei einer derart umfassenden Betrachtung werden wir zu einer Gesamtschau der tektonisch-magmatischen Vorgänge während des Pliozäns und Pleistozäns von der Westeifel bis in den Westerwald kommen.

#### Literatur

- AHRENS, W.: Bau und Entstehung des Neuwieder Beckens. — Z. d. geol. Ges. **104**, S. 152—153, Hannover 1952.  
 CLOOS, H.: Hebung — Spaltung — Vulkanismus. — Geol. Rundschau **30**, S. 405—527, Stuttgart 1939.  
 QUIRING, H.: Die Schrägstellung der westdeutschen Großscholle im Kaenozoikum in ihren tektonischen und vulkanischen Auswirkungen. — Jb. preuß. geol. Landesanst. **47**, S. 486—558, Berlin 1927.  
 PFLUG, H.-D.: Die Deformationsbilder im Tertiär des rheinisch-saxonischen Feldes. — Freiburger Forschungshefte **C 71**, 110 S. Berlin 1959.

<sup>2)</sup> Ob auch in der Hohen Eifel so junge Basalte auftreten, können wir z.Z. noch nicht sicher beurteilen.

---

W. P. DE ROEVER (Amsterdam/Holland): **Mantelgesteine und Magmen tiefer Herkunft.** (Mit 3 Abbildungen im Text.) (English summary p. 105.)

#### Einleitung

Innerhalb der Grenzen des fast nicht zu übersehenden Themas „Mantelgesteine und Magmen tiefer Herkunft“ gibt es Raum für sehr viele Spekulationen; der Verfasser möchte sich im Folgenden hauptsächlich auf einige einfache aus petrographischen Hinweisen zu ziehende Schlußfolgerungen über die Zusammensetzung und Struktur der obersten Teile des Erdmantels beschränken, wobei von den Pionierarbeiten von THEODOR ERNST, VENING MEINESZ, BIRCH, RINGWOOD und anderen ausgegangen wird.

Die vorliegende Arbeit ist eine Erweiterung der auf Holländisch publizierten Antrittsrede des Verfassers an der Universität Amsterdam (DE ROEVER 1958), die zwei Jahre später in deutscher Übersetzung in den Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt erschien (DE ROEVER 1960).

Bevor wir uns den petrographischen Hinweisen über die Zusammensetzung und Struktur der obersten Teile des Erdmantels zuwenden, erscheint es erwünscht, einige geophysikalische Daten über den Erdmantel zu erwähnen. Dieser erstreckt sich von einer Tiefe von etwa 2900 km bis knapp unter die Erdoberfläche und nimmt etwa 84 % des Volumens der Erde ein; eine Zunahme unserer Kenntnis des Erdmantels ist deshalb für die Geologie und Petrologie von primärer Bedeutung. Die Obergrenze des Erdmantels, die Diskontinuität von Mohorovičić oder kurzweg M-Diskontinuität (VENING



MEINESZ 1955, S. 321, Fußnote 2) — auf Vorschlag von BUCHER (1955, S. 344) und POLDERVAART (1955, S. VI) zugleich Untergrenze der Erdkruste — befindet sich unter den Kontinenten größtenteils in einer Tiefe von nur 30–40 km, während diese Tiefe unter dem Ozeanboden meistens weniger als 10 km beträgt. Die Erdkruste bildet also nur ein sehr dünnes Häutchen an der Erdoberfläche. Angesichts der geringen Tiefe der Obergrenze des Erdmantels, speziell unter den Ozeanen, ist es wohl sehr wahrscheinlich, daß eine größere Orogenese, wie die alpine Gebirgsbildung, oder ein Vulkan im Pazifik einige oder sogar viele Fragmente des Erdmantels an die Erdoberfläche bringen würde, wo diese für direkte Beobachtung zugänglich wären (siehe auch DE ROEVER 1957). Trotzdem ist der Erdmantel noch fast ausschließlich die Domäne der Geophysik; die American Miscellaneous Society hat aber die Absicht, ein Bohrloch bis zur M-Diskontinuität herzustellen, das man wohl kurzweg als „Mohole“ andeutet (siehe z. B. HESS 1959).

Die Seismik ergibt, daß der Mantel sich in einem festen Aggregatzustand befindet. Große Kräfte, die über lange Zeitspannen angreifen, können aber dennoch durch plastische Deformation Bewegungen im Mantel verursachen. Diese Bewegungen sind aber äußerst langsam; VENING MEINESZ z. B. spricht von einer Geschwindigkeit von einigen Zentimetern pro Jahr.

Die Dichte des Mantels, umgerechnet auf Druck und Temperatur der Erdoberfläche, ist bis zu einigen Hundert Kilometern Tiefe wahrscheinlich etwa 3,3, nimmt dann bis zu einer Tiefe von fast 1000 km allmählich bis 4,0 zu, um schließlich in den tiefsten 2000 km konstant 4,0 zu bleiben; diese Zahlen haben also Beziehung auf die Dichte, die dasselbe Material an der Erdoberfläche zeigen würde. Die konstante Zahl für die tiefsten 2000 km des Mantels weist deutlich auf eine konstante chemische Zusammensetzung dieses tiefsten Mantelbereiches hin. An der Erdoberfläche kennen wir jedoch kein Gestein, das eine derart hohe Dichte hat und zugleich weit verbreitet ist. Wenden wir uns deshalb zuerst den obersten Mantelteilen zu. Die während längerer Zeit von DALY verteidigte Hypothese, daß sich unter den Kontinenten eine glasartige Basaltschale befinden würde, konnte sich gegen Experimente über die Kompressibilität solcher Gesteine nicht behaupten; die Hypothese wurde deshalb von DALY aufgegeben. Nach ähnlichen Experimenten kommen nun Peridotit, Pyroxenit oder Eklogit in Frage. Gegen einen Aufbau der obersten Mantelteile aus Eklogit gibt es aber mehrere Argumente. Erstens ist Eklogit nur ein seltener Gesteinstypus und zweitens findet man nur sehr selten Eklogiteinschlüsse in basaltischen Gesteinen. Auch als Einschlüsse in Kimberliten spielen eklogitische Gesteine, die dem Mantel entstammen könnten, meistens nur eine sehr untergeordnete Rolle (WAGNER 1928, S. 133, WILLIAMS 1932, I, S. 304). Ein weiteres sehr wichtiges Argument ist, daß die M-Diskontinuität scharf ausgeprägt ist, während der Übergang von Gabbro zu Eklogit nur allmählich sein kann, weil es sich hier um ein Mehrstoffsystem handelt (TURNER & VERHOOGEN 1960, S. 435–436). Man kann also wohl annehmen, daß Eklogit nur ein untergeordneter Gemengteil der oberen Teile des Mantels ist (siehe auch HARRIS & ROWELL 1960). Etwas weniger ausgeprägt gelten die ersten drei Argumente auch für den Pyroxenit, der also auch nicht den Hauptgemengteil der obersten Mantelteile bildet. Es bleibt nur eine hauptsächlich peridotitische Zusammensetzung für diese Mantelteile übrig, mit viel Olivin, einer kleineren Menge von Pyroxen und nur wenig Pyrop. Dies gilt für jene Mantelteile, wo die Dichte, umgerechnet auf die Druck- und Temperaturverhältnisse der Erdoberfläche, etwa 3,3 sein würde.

Wie sieht es nun tiefer im Mantel aus, wo diese umgerechnete Dichte allmählich bis 4,0 zunimmt, um dann über 2000 km diesen Wert konstant beizubehalten? Nach einer auf BERNAL (1936) zurückgehenden und sehr fest begründeten Hypothese macht der Olivin hier erst allmählich einem Hochdruckäquivalent desselben Platz, einem Mg-Si-Spinell mit einem höheren spezifischen Gewicht, und dieser Mg-Si-Spinell übernimmt in den tiefsten 2000 km des Mantels völlig die Rolle des Olivins (RINGWOOD 1956, 1958 a und b, 1959 b, VENING MEINESZ 1956, 1957, MEIJERING & ROOYMANS 1958, DACHILLE & ROY 1960). Dieser Mg-Si-Spinell würde also das verbreitetste Mineral der ganzen Erde sein. RINGWOOD und WENTORF (1959) versuchten vergebens, dieses Mineral künstlich zu erzeugen; sein Fayalitäquivalent aber wurde kürzlich von RINGWOOD (1958 a und b) bei einem Druck von 50 000 Bar oder mehr hergestellt. Das Vorkommen dieser Olivin-Spinell-Transition würde mehrere interessante Folgen haben (siehe z. B. HEISKANEN & VENING MEINESZ 1958, S. 403–408), die teilweise

noch nicht genügend berücksichtigt worden sind; so würde sie bei Abkühlung der Erde eine zusätzliche Kontraktion derselben veranlaßt haben und bei Erhitzung der Erde eine ähnliche Expansion.

Bei einem etwas höheren Druck als der Olivin würde nach RINGWOOD (1958a) auch der Enstatit zur Bildung des Mg-Si-Spinells beitragen, unter gleichzeitiger Bildung von Coesit. Noch etwas tiefer schließlich, bei höheren Temperaturen, würde nach RINGWOOD der Mg-Si-Spinell auch andere Substanzen in fester Lösung aufnehmen, nicht nur den Coesit, sondern z. B. auch Pyrop, so daß er neben seinen Hauptgemengteilen und Al und Cr sogar Ca, Na und Hydroxyl enthalten würde, also auch Material basaltischer Zusammensetzung und leichtflüchtige Bestandteile.

### **Petrographische Hinweise über die Zusammensetzung der obersten Teile des Erdmantels**

Petrographische Hinweise über die Zusammensetzung und Struktur der obersten Teile des Erdmantels geben uns vor allem zwei Gruppen von Gesteinen, erstens die peridotitischen, pyroxenitischen und eklogitischen Einschlüsse der diamantführenden Kimberlite und zweitens die Olivinknollen und deren Verwandte, die hauptsächlich in basaltischen Gesteinen vorkommen.

Die diamantführenden Kimberlite sind meistens Brekzien mit sehr vielen Einschlüssen älterer Gesteine. Unter ihren offenbar aus dem Erdmantel stammenden Einschlüssen kommen nach WAGNER (1928) die Peridotite sehr viel häufiger vor als die Eklogite und die Pyroxenite. Da der Verfasser in der Literatur noch keine moderne Bearbeitung der diesbezüglichen Kimberliteinschlüsse auffinden konnte, wird er sich im Folgenden hauptsächlich auf die Olivinknollen und deren Verwandte beschränken.

Der erste, der diese Knollen als Bruchstücke des Erdmantels deutete, war THEODOR ERNST (1935, 1936), damals in Göttingen. Die große Bedeutung der Resultate von ERNST wurde jedoch nur wenig erkannt, und es dauerte bis 1954, ehe seine Folgerungen durch detaillierte Untersuchungen des Amerikaners CLARENCE ROSS und dessen Mitarbeiter MARGARET FOSTER und ALFRED MYERS vollauf bestätigt wurden. Wichtige Hinweise über die Herkunft der Knollen geben uns vor allem die folgenden Punkte (meistens nach ERNST 1935, 1936 und ROSS, FOSTER & MYERS 1954):

1. Olivinknollen kommen über die ganze Erde verbreitet als Einschlüsse in alkalischen Olivinbasalten und verwandten Gesteinen vor. Überall enthalten sie dieselben vier primären Mineralien Olivin, Enstatit, chromhaltigen Diopsid und chromreichen Spinell; Plagioklas fehlt fast immer.

2. Die Olivine aller genau untersuchten Einschlüsse zeigen sogar in Einzelheiten ihrer chemischen Zusammensetzung eine auffällige Übereinstimmung; dasselbe gilt für die Enstatite und die chromhaltigen Diopside. Die umschließenden vulkanischen Gesteine jedoch zeigen große Unterschiede in ihrer Zusammensetzung.

3. Die Knollen enthalten oft Mineralien wie Enstatit und chromreichen Spinell, die offenbar nicht in dem umschließenden Magma gebildet wurden; die Knollen zeigen auch keine Ähnlichkeit mit bekannten Segregationsprodukten (Pikriten) aus alkalischen Olivinbasaltmagmen (TURNER & VERHOOGEN 1960, S. 201).

4. Neben einer ausgesprochenen Gefügeregelung zeigen die Knollen mehrere Merkmale, wie sie charakteristisch sind für orogenetisch beanspruchte Gesteine.

5. Nach SÖLLNER (1960) sind die Olivine in den Knollen des Teichelbergs im Fichtelgebirge ohne weiteres von den Olivineinsprenglingen des umschließenden Gesteins zu unterscheiden; im Innern der Olivineinsprenglinge finden sich z. B. häufig Magnetitkörnchen; die Olivine der Knollen dagegen umschließen nie Magnetit.

Zusammenfassend kann man sagen, daß alle diese Punkte gegen einen komagmatischen Ursprung der Knollen durch Zusammenschwemmen von Einsprenglingen in basaltischen Magmen zeugen. ROSS und Mitarbeiter betonen auch die sehr große Übereinstimmung der Knollen mit den viel größeren alpinotypen Peridotitmassen. Sie weisen darauf hin, daß viele Olivinknollen aus Gebieten stammen, wo ein Vorkommen von Peridotiten in geringer Tiefe — also in der Erdkruste — unwahrscheinlich ist. KUNO (1959) bemerkt in dieser Hinsicht, daß, falls die Knollen Bruchstücke von intrusiven Peridotiten wären, sie auch in tholeiitischen Basalten vorkommen würden, was aber nicht der Fall ist. ROSS und Mitarbeiter folgern, daß die Knollen sehr wahrscheinlich

dem Erdmantel entstammen. Auch H. H. HESS (1954), TILLEY (1955) und KUNO deuteten die Knollen als Bruchstücke des Erdmantels, wobei TILLEY darauf hinwies, daß der Mantel unter großen Teilen der Ozeane in relativ geringer Tiefe liegt und daß nicht nur auf der Insel Sankt Paul, sondern auch in Bodenproben aus anderen Teilen des zentralen Atlantischen Ozeans peridotitische Gesteine gefunden worden sind.

Die Herkunft der Knollen aus dem Mantel wurde später durch eine von TILTON und Mitarbeitern (1956) ausgeführte Bestimmung des Urangehalts und des Bleisotopenverhältnisses einiger Knollen etwas in Frage gestellt; ihre Ergebnisse wiesen nämlich auf eine rezente Bildung der Knollen hin. Bei den winzigen Uran- und Bleigehalten, um die es sich dabei handelt, sind Fehler aber gar nicht ausgeschlossen, z. B. durch Kontamination mit rezentem Blei. In der Tat liegen in diesen Bestimmungen sehr große Fehler vor (TILTON & REED 1960), so daß die frühere Schlußfolgerung von TILTON und Mitarbeitern hinsichtlich des rezenten Alters der Knollen nicht aufrechterhalten werden konnte<sup>1)</sup>.

Zusammenfassend erscheint es völlig berechtigt, im Folgenden davon auszugehen, daß die Knollen tatsächlich Bruchstücke des Erdmantels sind.

### Folgerungen über Zusammensetzung und Struktur der obersten Teile des Erdmantels

Worin liegt nun die große Bedeutung der Untersuchungen von ERNST und von ROSS und seinen Mitarbeitern? Einerseits können wir schließen, daß der Ursprung fast aller vulkanischer Gesteine, die chromreiche Olivinknollen enthalten, im Mantel der Erde gesucht werden muß, und daß es also eine Stoffwanderung vom Mantel nach der Erdkruste gibt, wie sie neuerdings von FISCHER (1959) aus anderen Gründen angenommen wurde. Andererseits steht uns Material des Erdmantels zu direkten petrographischen und anderen Untersuchungen zur Verfügung. Hierzu kommt noch der günstige Umstand, daß die Knollen speziell in ihren inneren Teilen oft nur kaum von dem umgebenden Magma angegriffen sind: diese dürfen also als repräsentative Proben des Erdmantels betrachtet werden. Dabei sind diese Proben oft nicht einmal so klein: LACROIX (1893, S. 484) berichtet über Olivinknollen mit einem Gewicht von mehr als 100 kg und LAUSEN (1927) beobachtete einen Olivinknollen von fast 75 cm Länge. Die Olivinknollen kommen stellenweise in großen Mengen vor, z. B. an der Unterseite von Lavaströmen, wo sie durch Absinken konzentriert sein können.

Da die Knollen praktisch nur aus den gleichen vier primären Mineralien bestehen, werden diese auch wichtige Bestandteile der obersten Teile des Mantels sein. Es sind Olivin, Enstatit, chromhaltiger Diopsid und chromreicher Spinell. Alle diese vier Mineralien sind Glieder von Mischkristallsystemen; in den obersten Teilen des Erdmantels ist die Variation in der Zusammensetzung des Olivins, des Enstatits und des chromhaltigen Diopsids jedoch merkwürdig gering, wie sich aus den Untersuchungen von ROSS, FOSTER und MYERS ergibt. Man kann also bei geophysikalischen Berechnungen wohl von einer konstanten chemischen Zusammensetzung der genannten Mineralien ausgehen. Der chromreiche Spinell hingegen zeigt eine stark wechselnde Zusammensetzung, die möglicherweise auf seine Entstehung aus Mg- und Si-reichem Hochdruckspinell in dem aufsteigenden Ast eines Konvektionsstromes zurückzuführen ist. Im Hochdruckäquivalent des Peridotits treten die Gemengteile dieses chromreichen Spinells offenbar in den Mg-Si-Spinell ein. Nach dem Zerfall des Hochdruckspinells wären also die sich nicht in die anderen Mineralien einpassenden Reste des Hochdruckspinells soweit wie möglich im chromreichen Spinell konzentriert. Kleine Unterschiede in der Zusammensetzung des ursprünglichen Hochdruckspinells hätten deshalb nach dem Phasenübergang große Unterschiede in der Zusammensetzung des chromreichen Spinells zur Folge. Hieraus ergibt sich vielleicht eine Erklärung für die stark wechselnde Zusammensetzung des chromreichen Spinells; es ist außerdem vielleicht nicht aus-

<sup>1)</sup> Wenn Konvektionsströme im Mantel die Spinell-Olivin-Übergangszone durchbrechen würden, müßte man übrigens mit der Möglichkeit rechnen, daß die meisten Peridotite der obersten Mantelteile während des alpinen orogenetischen Zyklus die Umkristallisation von Mg-Si-Spinell zu gewöhnlichem Olivin mitgemacht hätten. Falls es in der Tat solche großen Konvektionsströme gegeben hat, könnte man also erwarten, daß Altersbestimmungen von Peridotiten aus den obersten Teilen des Mantels in vielen Fällen ein alpines Alter ergeben würden.



geschlossen, daß chromreiche Spinelle verschiedener Zusammensetzung in verschiedener Tiefe gebildet wurden. Jedenfalls kann man einen gewissen Chromgehalt des Hochdruckspinells erwarten, der vielleicht dessen Umwandlungs-Temperatur und -Druck in bedeutendem Maße beeinflußt; Zahlenwerte für Umwandlungs-Temperatur und -Druck von Forsterit oder Olivin entsprechen also vielleicht nicht den wirklichen irdischen Verhältnissen.

Aus dem Mengenverhältnis der Knollen von peridotitischer, pyroxenitischer und eklogitischer Zusammensetzung läßt sich schließen, daß die Peridotite bis zu einigen Hundert Kilometern Tiefe die verbreitetsten Gesteine sind und daß es in den obersten Teilen des Mantels viel weniger Pyroxenite und nur sehr wenig Eklogite gibt. Genau dasselbe wird von dem Mengenverhältnis der Kimberliteinschlüsse angedeutet (WAGNER 1928, S. 133).

Der an mehreren Knollen zu beobachtende Wechsel von parallelen Lagen verschiedener Zusammensetzung (s. Abb. 1) weist darauf hin, daß auch im Mantel ein ähnlicher Wechsel von parallelen Lagen verschiedener Zusammensetzung auftritt. Alpinotype Peridotitmassen, die sehr viel größer als die Knollen sind, zeigen übrigens ein ähnliches Bild. Da die Bänderung in diesen riesigen Peridotitmassen gewöhnlich über große Bereiche dieselbe Richtung beibehält, kann man m. E. auch für große Mantelbereiche eine ziemlich konstante Orientierung der Bänder erwarten.

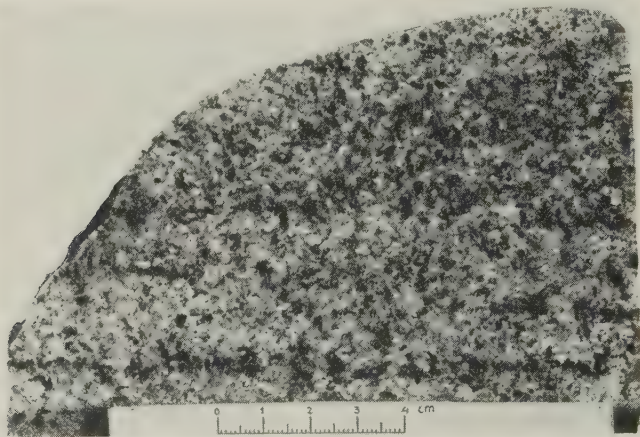


Abb. 1. Wechsel von hellen olivinreichen und dunklen enstatitreichen Bändern in einem Olivinknollen von Tarreyres bei Solignac, Zentralfrankreich.

Für die quantitative mineralogische Zusammensetzung der gesamten Peridotite und Pyroxenite in den obersten Teilen des Mantels wird man sicher in Zukunft an Hand der mittleren Zusammensetzung der Knollen und der Kimberliteinschlüsse angenäherte Zahlen angeben können. Wenn man jetzt schon eine sehr rohe Schätzung machen sollte, u. a. auf Grund von statistischen Untersuchungen von FRECHEN (1948), so würde diese folgendes Bild ergeben: Olivin zwischen 60 % und 90 %, Enstatit und chromhaltiger Diopsid je zwischen 5 % und 20 %, chromreicher Spinell nur ein oder wenige Prozente. Sekundäre Bestandteile sind hierbei nicht in Betracht gezogen; wenn man auch den äußerst seltenen Plagioklas und den Granat der Granatperidotite sowie die Mineralien der seltenen Eklogite berücksichtigen wollte, würde sich dieses Bild fast nicht ändern<sup>2)</sup> (siehe auch SHAND 1934).

<sup>2)</sup> Es läßt sich aus diesen Zahlen und aus der von ROSS, FOSTER und MYERS (1954) bestimmten fast konstanten chemischen Zusammensetzung der Hauptmineralien folgern, daß die Ultramafite der obersten Mantelzone große Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung gegenüber dem Silikatanteil von chondritischen Meteoriten zeigen, die außerdem noch viel Metall und Sulfid enthalten (UREY & CRAIG 1953).



Die Orientierung der Olivinkristalle im Mantel ist nicht willkürlich, denn die Knollen und somit die Manteleridotite zeigen eine ausgesprochene Gefügeregelung. Nach ERNST sind die Olivinkristalle auch in einer bestimmten Richtung abgeplattet. Könnten solche Strukturen an sich sowohl durch Deformation in festem Zustand als auch durch Fließen (BROTHERS 1959) oder Sedimentieren in einem Magma entstanden sein, so weisen deutliche Deformationserscheinungen, wie das Auftreten von Translationslamellen im Olivin, von kataklastischen Strukturen und bisweilen von verbogenen Enstatitkristallen, darauf hin, daß es sich hier um orogenetisch beanspruchte Gesteine handelt, wie dies von ERNST gefolgert wurde. Die Gesteine müssen also einer sehr intensiven Deformation — verbunden mit Internbewegungen — ausgesetzt gewesen sein, die vielleicht auch die Bänderung hervorrief. Kimberliteinschlüsse zeigen ähnliche Bewegungserscheinungen; WILLIAMS (1932) gibt davon ein sehr schönes Bild (Abb. 2 der vorliegenden Arbeit). Es ist naheliegend, sich in diesem Zusammenhang zu fragen, ob diese Bewegungserscheinungen vielleicht mit den von VENING MEINESZ und anderen postulierten sehr langsamen Konvektionsströmen im Mantel<sup>3)</sup> zusammenhängen, um so mehr weil man sich kaum vorstellen könnte, daß das Auftreten von Konvektionsströmen in den obersten Mantelteilen etwas anderes produzieren würde als eine geschieferte und gebänderte Peridotit- und Pyroxenitmasse mit über große Bereiche ziemlich konstant gerichteten Bändern, d. h. genau das Bild, das oben von diesen Mantelbereichen geschildert wurde. Die Struktur der Olivinknollen ist also völlig mit der Konvektionsströmungshypothese im Einklang. Dies gilt auch für die neuerdings entdeckte hohe Deformationsfähigkeit von peridotitischen Gesteinen.

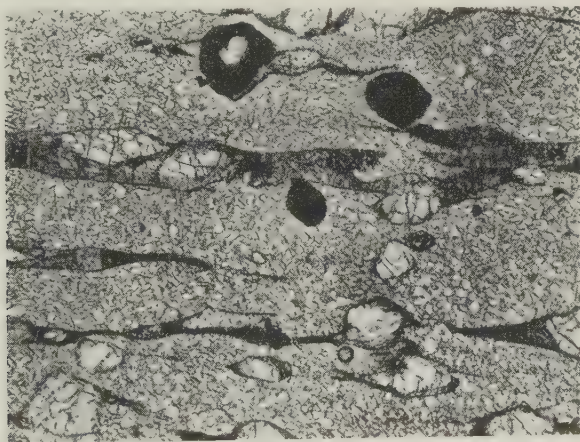


Abb. 2. Pyrop- und enstatithaltiger Olivinknollen aus Kimberlit des Jagersfontein Mine mit zertrümmertem Olivin und linsenförmig ausgezogenem Enstatit (nach WILLIAMS 1932, I, Abb. 33 und II, Abb. 145).

(Fortsetzung der Fußnote <sup>2)</sup>)

Speziell der Eisengehalt des betreffenden Meteoritensilikatanteils ist nicht nur im Vergleich mit demjenigen der Peridotite und Pyroxenite, sondern auch mit demjenigen von Gesteinen basaltischer Zusammensetzung so viel höher, daß man ohne weiteres annehmen kann, daß sich die chemische Zusammensetzung der gesamten obersten Mantelzone beträchtlich von derjenigen des Silikatanteils von chondritischen Meteoriten unterscheidet: Es ist also entweder letztere nicht repräsentativ für die irdischen Verhältnisse (z. B. RINGWOOD 1959 a, HESS 1959), oder es gibt einen beträchtlich höheren Eisengehalt in den Silikaten der tieferen Teile des Mantels, was gegen das Auftreten von Konvektionsströmen über die ganze Höhe des Mantels sprechen würde.

<sup>3)</sup> Siehe HEISKANEN & VENING MEINESZ 1958; wegen der gegen die Hypothese erhobenen Einwände vgl. speziell S. 401.

Im Zusammenhang mit diesen Gedankengängen sind auch die Messungen zur Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von longitudinalen Erdbebenwellen zu erwähnen, die BIRCH (1960) an verschiedenen Gesteinstypen, und zwar jedesmal in drei senkrecht zueinander stehenden Richtungen, ausführte. Es stellte sich heraus, daß die größten Unterschiede zwischen Messungen in drei senkrecht zueinander stehenden Richtungen bei Duniten und bei kristallinen Schiefen auftreten. Unter den von BIRCH untersuchten Dunitproben sind keine Olivinknollen; dies macht jedoch wenig aus, denn Dunite und Olivinknollen zeigen, soweit wir wissen, dasselbe gerichtete Gefüge, oder, anders gesagt, dieselbe deutliche Anisotropie. Einige der von BIRCH gefundenen Werte<sup>4)</sup> sind: Dunit von Balsam Gap, North Carolina, Fortpflanzungsgeschwindigkeit von longitudinalen Erdbebenwellen in km/sec bei 10 000 Bar und Zimmertemperatur in drei senkrecht zueinander stehenden Richtungen resp. 8,00, 8,15 und 8,69; enstatithaltiger Dunit vom Berge Twin Sisters, Washington, resp. 8,07, 8,23 und 8,95.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der longitudinalen Erdbebenwellen in den Peridotiten der obersten Mantelteile sind also offenbar von der Richtung des Gefüges dieser Gesteine abhängig. Auf Grund der Vorstellung eines über große Bereiche konstant gerichteten Gefüges könnte man also erwarten, daß auch große Mantelbereiche eine derartige Anisotropie von vielleicht 10 % zeigen. Wenn nun dieses gerichtete Gefüge der Mantelperidotite durch Konvektionsströme im Mantel verursacht wäre, würde die Schieferung und Bänderung der Peridotite der Richtung dieser Konvektionsströme folgen, und der Verlauf der Konvektionsströme müßte folglich in der Verteilung der Anisotropien abgebildet sein. Es scheint nicht ganz ausgeschlossen, daß man in Zukunft durch Bearbeitung vieler Erdbebendaten mit modernen Rechenmaschinen die Verteilung der Anisotropien in den obersten Mantelteilen errechnen kann. In dieser Weise wäre es also vielleicht möglich, festzustellen, ob es wirklich Konvektionsströme im Mantel gibt und — wenn dies der Fall wäre — wie diese Konvektionsströme verlaufen.

Der soeben geschilderte Gedankengang würde auch implizieren, daß alle bisher berechneten Lagen von Diskontinuitätsflächen in den tieferen Teilen der Erde weniger genau wären, als man bisher wohl angenommen hat. Dasselbe gälte für die Verteilung der Dichten, auch für diejenige in der Olivin-Spinell-Übergangszone.

#### **Folgerungen über die dem Mantel entstammenden Magmamasen und ihre Genese**

Die äußeren Mantelteile bestehen nicht nur aus Peridotiten, Pyroxeniten und sehr untergeordneten Eklogiten, sondern enthalten auch wenigstens dann und wann die Magmen, welche die Olivinknollen in die Höhe bringen, und weiter die leichtflüchtigen Bestandteile, die bei der Entstehung der Kimberlit-„Pipes“ eine so wichtige Rolle spielen. Olivinknollen wurden u. a. gefunden in alkalischen Olivinbasalten, Limburgiten, Melilithbasalten, Nephelinbasalten, Nephelinbasaniten und auch in einigen phonolithischen Gesteinen (ZIRKEL 1903, S. 110, FRECHEN 1948, S. 400). Magmen, welche solche Gesteine liefern, müssen also zumindest dann und wann in den obersten Mantelteilen vorkommen.

Es ist naheliegend, anzunehmen, daß solche Magmen auch stellenweise in den obersten Mantelteilen erstarrt sind. Dies gilt vor allem für jene Mantelteile, die sich unter den Ozeanen befinden; dort sind die Temperaturen an der Oberseite des Mantels nämlich niedriger, nach HESS (1959) nur etwa 200° C. Die gewöhnlichen plutonischen Äquivalente der genannten vulkanischen Gesteine werden also auch in geringen Mengen in den obersten Mantelteilen vorkommen, neben ihren in größeren Tiefen gebildeten Hochdruckäquivalenten, wie z. B. Eklogiten.

Wie muß man sich nun die Genese der oben erwähnten dem Mantel entstammenden Magmen vorstellen? Die vulkanischen Gesteinstypen, die Olivinknollen enthalten können, gehören in vielen Fällen zu einer Gesteinsassoziation, deren charakteristische Glieder alkalischer Olivinbasalt und Phonolith sind. Die zugehörigen Magmen sind

<sup>4)</sup> Für einige andere Dunitproben fand BIRCH viel kleinere Unterschiede zwischen dem größten und dem kleinsten Wert für drei senkrecht zueinander stehende Richtungen; sehr wahrscheinlich ist dies hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß er bei der Orientierung seiner Proben keine Rücksicht auf Gefügerichtung und damit zusammenhängende Anisotropie nahm und deshalb nicht die extremen Werte erhielt.



vielleicht durch Differentiation eines olivinbasaltischen Muttermagmas unter Einwirkung von kleineren oder größeren Mengen von leichtflüchtigen Bestandteilen entstanden. Die soeben genannte Gesteinsassoziation kommt z. B. in dem zentralen pazifischen Ozean vor, wo die sehr geringe Mächtigkeit der Erdkruste einen weiteren Hinweis auf ihre Herkunft aus dem Mantel bildet. Auf der Insel Hawaii finden sich aber viel größere Mengen von tholeiitischen Gesteinen (TILLEY 1950, POWERS 1955). Für das betreffende Magma muß man auf Grund der Lage dieser Insel auch eine Herkunft aus dem Mantel annehmen, obwohl die tholeiitischen Basalte praktisch nur gabbroide Einschlüsse und keine Olivinknollen enthalten. Für das Problem der Genese dieser beiden Basalttypen gibt die bisherige Literatur m. E. noch keine befriedigende Lösung; TURNER und VERHOOGEN (1960, S. 443) geben an, daß tholeiitisches Magma durch partielles Aufschmelzen von Peridotiten in Tiefen von weniger als etwa 100 km entstehen könnte, während alkalisches olivinbasaltisches Magma möglicherweise auf dieselbe Weise in etwas größeren Tiefen gebildet wird. Die Schmelzpunkte verschiedener Mineralien steigen nämlich in verschiedener Weise mit dem Druck: nach YODER (1952) würde z. B. der Schmelzpunkt von Anorthit bei einem Druck von etwa 22 000 Bar mit demjenigen von Albit übereinstimmen. Was die Ursache des Aufschmelzens anbelangt, sprechen sich TURNER und VERHOOGEN (1960, S. 444—446) sehr deutlich gegen lokale Druckentlastung aus; partielles Aufschmelzen von Gesteinen in dem aufsteigenden Ast eines Konvektionsstromes wäre aber wohl möglich.

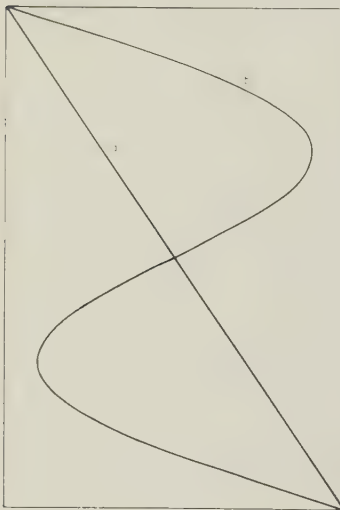
Dies bringt uns also mehr oder weniger zu unserem früheren Thema zurück und wird auch für die Genese der dem Mantel entstammenden Magmamassen noch einige neue Gesichtspunkte ergeben.

Man könnte sich die Genese basaltischen Magmas zunächst durch vollständiges oder fast vollständiges Aufschmelzen von Eklogit- oder Gabbromassen in den obersten Teilen des Mantels vorstellen, aber sind solche Gesteine dann nicht selbst durch Erstarrung von basaltischen Magmen entstanden? Hier begegnen wir einem Problem wie demjenigen vom Huhn und Ei. Das basaltische Magma wurde also ursprünglich in einer anderen Weise gebildet. Wir wollen zunächst einmal annehmen, daß dies durch partielles Aufschmelzen von feldspathaltigen Peridotiten oder von Granatperidotiten mit etwas eklogitischem Material, oder vielleicht als Nebenprodukt des Überganges von Hochdruckspinell in Olivin und andere Mineralien geschehe. In allen diesen drei Fällen entsteht das basaltische Magma in fein verteiltem Zustand. Die größeren basaltischen Magmamassen, die gelegentlich aus dem Mantel ausgestoßen werden oder als Gabbros oder Eklogite darin erstarren, müßten also durch das Zusammenströmen von zahllosen kleinen Magmateilchen entstanden sein, die sich in den Räumen zwischen den Kristallen der eigentlichen Peridotitmineralien befanden. Wie kann jedoch das Zusammenströmen dieser kleinen isolierten Magmateilchen zustande gekommen sein? Die Antwort auf diese Frage kann man aus der Struktur der Mantelperidotite ablesen. Diese Peridotite haben ja offenbar eine sehr intensive Deformation mitgemacht. Bei einer derartigen Deformation sind die kleinen Magmateilchen viel beweglicher als die Kristalle der Peridotitmineralien; sie bewegen sich deshalb viel leichter nach Bereichen, wo der Druck etwas geringer ist. Die Deformation der Peridotite ist sogar so stark, daß es m. E. als ausgeschlossen gehalten werden muß, daß ein derartiger Vorgang unter den gegebenen Umständen nicht stattgefunden hätte. Es ist also die intensive Deformation, in deren Folge die kleinen isolierten Magmateilchen zu größeren Magmamassen zusammenströmten. Hieraus könnte sich erklären, warum wir in den aus den oberen Mantelteilen herstammenden Bruchstücken von intensiv deformierten Peridotiten praktisch keine Feldspäte antreffen: Diese Peridotite hätten ihren basaltischen Anteil bereits längst verloren.

Falls nun die Deformation der Mantelgesteine mit der Bildung von Faltengebirgen zusammenhängt, z. B. weil beide durch das Auftreten von Konvektionsströmen im Mantel verursacht wurden, dann ergäbe sich in dieser Weise ein Zusammenhang zwischen der Absonderung größerer Massen basaltischen Magmas und der Bildung von Faltengebirgen, also zwischen Vulkanismus und Orogenese. Das Ausströmen größerer Mengen von basaltischen und verwandten Magmen in Geosynklinalen dürfte in dieser Weise zu erklären sein; während des Hauptstadiums der Orogenese würde dann die anatektische Bildung granitischer Magmen weitaus überwiegen, und erst während des postorogenen Stadiums käme das basaltische Magma — jetzt zusammen mit anatektischem rhyolitischen Material — wieder an die Oberfläche.

Jetzt können wir noch zur Frage zurückkommen, ob das basaltische Magma in der Tat durch partielles Aufschmelzen von feldspathaltigen oder granathaltigen Peridotiten entsteht oder vielleicht als Nebenprodukt des Überganges von Hochdruckspinnell in Olivin und andere Mineralien gebildet wird. Der weitaus größte Teil des basaltischen Magmas kann nämlich m. E. nicht durch partielles Aufschmelzen von feldspathaltigen oder granathaltigen Peridotiten in der obersten Mantelzone entstanden sein, weil es nach unseren früheren Überlegungen ja praktisch keine feldspathaltigen Peridotite in der obersten Mantelzone gibt, und weil es solche z. B. während des Tertiärs nach dem Zeugnis der Olivinknollen in tertiären Basalten auch nicht gegeben hat, und weil schließlich die Menge granathaltiger Peridotite offenbar auch nicht ausreicht. Da aber der Mantel regelmäßig basaltisches Magma fördert, liegt es nahe, anzunehmen, daß das basaltische Magma hauptsächlich einer tieferen Mantelzone entstammt, und zwar entweder einer Zone mit einem höheren Gehalt an granathaltigen Peridotiten, für deren Existenz es aber m. E. keine zuverlässigen Hinweise gibt, oder der Spinnell-Olivin-Übergangszone. Man kommt so zu der Vorstellung, daß das basaltische Magma vielleicht hauptsächlich ein Nebenprodukt des Zerfalls von Mg- und Si-reichem Hochdruckspinnell in dem aufsteigenden Ast eines Konvektionsstromes ist. Nach RINGWOOD (1958a) enthielte doch der Hochdruckspinnell in den tieferen Teilen des Mantels neben

Oberseite



Unterseite

Abb. 3. Vertikale Temperaturverteilung am Anfang (a) und am Ende (b) eines Konvektionszyklus, ohne Berücksichtigung der Olivin-Spinnell-Transition (nach Brooks 1941, siehe auch TURNER & VERHOOGEN 1960, Abb. 63).

der Abspaltungsmöglichkeit oder Aufnahme von leichtflüchtigen und festen Bestandteilen, die zu Unterschieden wie demjenigen zwischen tholeiitischem und alkalisch-olivinbasaltischem Magma führen könnten (siehe hierüber die während derselben Jahrestagung gegebenen Vorstellungen von Th. ERNST).

Wenn wir die Hauptzüge des entwickelten Gedankenganges zusammenfassen, kommen wir etwa zu folgendem Bild: Ein Konvektionsstrom, der nur periodisch auftreten kann und nur eine rotierende Bewegung über etwa  $180^\circ$  ausführt, fängt an. Da der Mantel einen so gut wie ganz festen Aggregatzustand hat, wird diese Strömung

seinen Hauptgemengteilen Mg, Si und Fe auch Al, Ca und Na; bei seinem Zerfall im aufsteigenden Ast eines Konvektionsstromes könnte also Material basaltischer Zusammensetzung freierwerden, und zwar vielleicht in flüssigem Zustand, weil in dem aufsteigenden Ast eines Konvektionsstromes in ein und derselben Tiefe eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur auftritt (siehe Abb. 3, nach Brooks 1941 oder TURNER & VERHOOGEN 1960, Abb. 63). Die bis jetzt bekannten, noch ziemlich unsicheren physikalisch-chemischen Daten scheinen einer solchen Möglichkeit nicht zu widersprechen. Jeder Konvektionsstrom würde bekanntlich nur eine rotierende Bewegung über etwa  $180^\circ$  ausführen. Bei jedem Konvektionsstrom, der die Spinnell-Olivin-Übergangszone durchbrechen würde, würde nach der oben erwähnten Vorstellung nur ein geringer Teil der Gesamtmenge an Hochdruckspinnell in Peridotitmineralien und basaltisches Magma zerfallen, da das Hochdruckspinnellgebiet weitaus den größten Teil des Erdmantels einnimmt. Dies gäbe eine Erklärung für das Phänomen, daß der Mantel noch immer basaltische Magmen fördert. Das Magma könnte nicht gleich von der Spinnell-Olivin-Übergangszone nach der Oberfläche kommen, sondern wäre gewöhnlich nur imstande, aus einer Tiefe von etwa 100 km nach der Oberfläche durchzubrechen. Es verlöre also unterwegs seine ursprüngliche hohe Temperatur, um nur wenig oder gar nicht überhitzt die Oberfläche zu erreichen. Es wären dann vor allem die verschiedenen thermische Vorgeschichte der verschiedenen Magmamassen und die Unterschiede in



als plastische Deformation des Mantelmaterials vor sich gehen und deshalb sehr langsam sein. Durch diese Strömung wird in dem aufsteigenden Ast Material von höherer Temperatur in geringere Tiefe gebracht, wobei basaltisches Magma generiert werden kann, namentlich als Nebenprodukt des Überganges von Hochdruckspinnell in Olivin und andere Mineralien. Das Magma kommt dann fein verteilt in den ultramafischen Mantelgesteinen vor. Als Folge der plastischen Deformation dieser Gesteine werden die kleinen Magmateilchen zu größeren Magmamassen konzentriert. Es ergibt sich in dieser Weise eine Trennung von festen ultramafischen Gesteinen einerseits und größeren Massen basaltischen Magmas andererseits. Diese größeren Magmamassen werden von dem sehr langsamen Konvektionsstrom weiter ausgedrückt und in vertikalem und horizontalem Sinn verlagert, um schließlich zum Teil aus dem Mantel ausgestoßen zu werden und zum Teil unterwegs zu erstarren.

Am Ende dieser Arbeit möchte der Verfasser noch bemerken, daß er mit Absicht nicht über peridotitische Magmen gesprochen hat, weil er glaubt, daß die Rolle solcher Magmen nur gering sein könnte und daß z. B. die alpinotypen Peridotitmassen eher als tektonisch verfrachtete Bruchstücke des Mantels zu deuten sind<sup>5)</sup> (DE ROEVER 1957, ROST 1959).

Zum Schluß möchte der Verfasser den Herren Prof. Dr. C. G. EGELER und H. N. A. PRIEM für die Durchsicht des Manuskripts danken.

### Zusammenfassung

Die Hypothese einer eklogitischen Zusammensetzung der obersten Teile des Erdmantels wird abgelehnt. Unter Herbeiführung einer Anzahl von Argumenten werden die Olivinknollen und deren Verwandte als Bruchstücke des Erdmantels gedeutet. Diese Knollen sowie Kimberliteinschlüsse geben uns viele Hinweise über die Zusammensetzung und Struktur der obersten Teile des Mantels, wofür sich das Bild einer gebänderten und geschieferten Masse von Peridotiten und untergeordneten Pyroxeniten mit nur sehr wenig Eklogiten ergibt. Dieses Bild ist völlig mit der Konvektionsströmungshypothese im Einklang. Es läßt sich erwarten, daß große Mantelbereiche eine Anisotropie von vielleicht etwa 10 % für die Fortpflanzung von longitudinalen Erdbewegungen zeigen; mit Hilfe dieser Erscheinung wäre es in der Zukunft vielleicht möglich, festzustellen, ob es Konvektionsströme im Mantel gibt, und — wenn dies der Fall wäre — wie diese Konvektionsströme verlaufen.

Das dem Mantel entstammende Basaltmagma muß ursprünglich in fein verteiltem Zustand zwischen den Mineralien der ultramafischen Mantelgesteine gebildet worden sein. Die kleinen isolierten Magmateilchen strömten offenbar zu großen Magmamassen zusammen infolge derselben intensiven Deformation, die die Schieferung der Ultramafite hervorrief. Es läßt sich in dieser Weise ein Zusammenhang zwischen Vulkanismus und Orogenese erklären. Basaltisches Magma hat sich augenscheinlich fast nicht durch partielles Aufschmelzen von feldspathaltigen Peridotiten gebildet. Es ergibt sich auch die Vorstellung, daß das basaltische Magma vielleicht hauptsächlich ein Nebenprodukt des Zerfalls von Mg- und Si-reichem Hochdruckspinnell in dem aufsteigenden Ast eines Konvektionsstromes ist, wo ja eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur auftritt.

### Summary

The hypothesis of an eclogitic upper mantle is rejected. Nodules of peridotite and allied material in basaltic rocks are argued to have been derived from the earth's mantle. These nodules as well as inclusions in kimberlitic breccias provide us with

<sup>5)</sup> In der Literatur über derartige Gesteine (z. B. PETRASCHECK 1959) werden nur Argumente gegen diese letzte Deutung angeführt, deren zweifelhafter Wert schon in der betreffenden Originalarbeit des Verfassers besprochen wurde. Eine Erhöhung des Metamorphosegrades von kristallinen Schiefen in der Richtung einer Dunitmasse, wie sie von MACKENZIE (1960) als hochtemperierte Kontaktmetamorphose gedeutet wurde, kann man nach der Wahrscheinlichkeitslehre auch in etwa ein Viertel aller Fälle erwarten, wo nur von Regionalmetamorphose betroffene kristalline Schiefer in konkordantem tektonischem Kontakt mit einer Dunitmasse auftreten; der Charakter des Granats in den betreffenden Gesteinen (Pyrop-Almandin) spricht eher für die Deutung als Produkte von Regionalmetamorphose.

many data concerning the composition and structure of the upper part of the mantle, which is inferred to be essentially a schistose and banded mass of peridotites, subordinate pyroxenites and rare eclogites. Its structure is thought to be such as could be produced by convection currents in solid mantle material. Large parts of the upper mantle may be expected to show an anisotropy of perhaps about 10 % for the propagation of compressional earthquake waves. With the aid of this phenomenon it might be possible to verify the convection current hypothesis.

The basaltic magma derived from the mantle is inferred to have originally been formed as very small interstitial magma masses between the crystals of the ultramafic mantle rocks. These small and isolated magma masses were obviously squeezed out to form large masses of magma in consequence of the same intense deformation which gave rise to the schistosity of the mantle ultramafics. A connection between volcanic and tectonic phenomena would thus be explained. Evidently basaltic magma has hardly been produced by partial melting of feldspathic peridotites. The possibility is suggested that basaltic magma might essentially originate as a by-product of the decay of Mg- and Si-rich high pressure spinel in the rising column of a convection current, where a considerable increase of the temperature is to be expected.

### Literatur

- BERNAL, J. D. (1936): (Geophysical discussion.) — The Observatory, a monthly review of Astronomy (London) **59**, 268.
- BIRCH, F. (1960): The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars. — J. Geophys. Res. **65**, 1083—1102.
- BROOKS, H. (1941): Cyclical convection-currents. — Transact. Amer. Geophys. Un. **22**, 548—551.
- BROTHERS, R. N. (1959): Flow orientation of olivine. — Amer. J. Sci. **257**, 574—584.
- BUCHER, W. H. (1955): Deformation in orogenic belts. — Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. **62**, 343—368.
- DACHILLE, F. & ROY, R. (1960): High-pressure studies of the system  $Mg_2GeO_4$  —  $Mg_2SiO_4$  with special reference to the olivine-spinel transition. — Amer. J. Sci. **258**, 225—246.
- ERNST, TH. (1935): Olivinknollen der Basalte als Bruchstücke alter Olivinfelse. — Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., N. F., Fachgr. IV, **1**, 147—154.
- (1936): Der Melilith-Basalt des Westberges bei Hofgeismar, nördlich von Kassel, ein Assimilationsprodukt ultrabasischer Gesteine. — Chemie der Erde **10**, 631—666.
- FISCHER, G. (1959): Die Erde lebt. — Z. Dt. Geol. Ges. **111**, 579—598.
- FRECHEN, J. (1948): Die Genese der Olivinausscheidungen vom Dreiser Weiher (Eifel) und Finkenbergr (Siebengebirge). — N. Jb. Miner., Abh. **79** A, 317—406.
- HARRIS, P. G. & ROWELL, J. A. (1960): Some geochemical aspects of the Mohorovicic discontinuity. — J. Geophys. Res. **65**, 2443—2459.
- HEISKANEN, W. A. & VENING MEINESZ, F. A. (1958): The earth and its gravity field. — New York, Toronto, London.
- HESS, H. H. (1954): Geological hypotheses and the earth's crust under the oceans. — Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **222**, 341—348.
- (1959): The Amsoc hole to the earth's mantle. — Transact. Amer. Geophys. Un. **40**, 340—345.
- KUNO, H. (1959): Discussion of paper by J. F. LOVERING, "The nature of the Mohorovicic discontinuity." — J. Geophys. Res. **64**, 1071—1072.
- LACROIX, A. (1893): Les enclaves des roches volcaniques. — Mâcon.
- LAUSEN, C. (1927): The occurrence of olivine bombs near Globe, Arizona. — Amer. J. Sci. **214**, 293—306.
- MACKENZIE, D. B. (1960): High-temperature alpine-type peridotite from Venezuela. — Bull. Geol. Soc. Amer. **71**, 303—317.
- MEIJERING, J. L. & ROOYMANS, C. J. M. (1958): On the olivine-spinel transition in the earth's mantle. — Proc. Kon. Nederl. Akad. Wet., Ser. B **61**, 333—344.
- PETRASCHECK, W. E. (1959): Intrusiver und extrusiver Peridotitmagmatismus im alpinotypen Bereich. — Geol. Rdsch. **48**, 205—217.
- POLDERVAART, A. (1955): Preface, Crust of the Earth. — Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. **62**, V—VI.

- POWERS, H. A. (1955): Composition and origin of basaltic magma of the Hawaiian Islands. — *Geoch. Cosmochim. Acta* **7**, 77—107.
- RINGWOOD, A. E. (1956): The olivine-spinel-transition in the earth's mantle. — *Nature* **178**, 1303—1304.
- (1958a): The constitution of the mantle. — *Geoch. Cosmochim. Acta* **13**, 303—321; **15**, 18—29 und 195—212.
- (1958b): Olivine-spinel transition in fayalite. — *Bull. Geol. Soc. Amer.* **69**, 129.
- (1959a): On the chemical evolution and densities of the planets. — *Geoch. Cosmochim. Acta* **15**, 257—283.
- (1959b): Constitution of the mantle — a revision. — *Geoch. Cosmochim. Acta* **16**, 192—193.
- DE ROEVER, W. P. (1957): Sind die alpinotypen Peridotitmassen vielleicht tektonisch verfrachtete Bruchstücke der Peridotitschale? — *Geol. Rdsch.* **46**, 137—146.
- (1958): Petrografische bijdragen tot de kennis van diepere delen der aarde. — Groningen, 19 S.
- (1960): Beiträge der Petrographie zur Kenntnis der tieferen Teile der Erde. — *Verh. Geol. Bundesanst., Wien*, 1960, 23—31.
- ROSS, C. S., FOSTER, M. D. & MYERS, A. T. (1954): Origin of dunites and of olivine-rich inclusions in basaltic rocks. — *Amer. Miner.* **39**, 693—737.
- ROST, F. (1959): Probleme ultrabasischer Gesteine und ihrer Lagerstätten. — *Freib. Forschungsh.*, **C 58**, 28—65.
- SHAND, S. J. (1934): The heavy minerals of kimberlite. — *Transact. Geol. Soc. South Afr.* **37**, 57—68.
- SÖLLNER, K. (1960): Der Olivinnephelinit vom Teichelberg bei Groschlattengrün (Fichtelgebirge). — *N. Jb. Miner., Abh.* **93**, 324—388.
- TILLEY, C. E. (1950): Some aspects of magmatic evolution. — *Quart. J. Geol. Soc. London* **106**, 37—61.
- (1955): (Geophysical discussion on the Origin of the Earth.) — *Proc. Geol. Soc. London* **1521**, 49.
- TILTON, G. R. & REED, G. W. (1960): Concentration of lead in ultramafic rocks by neutron activation analysis. — *J. Geophys. Res.* **65**, 2529.
- TILTON, G. R., WETHERILL, G. W., ALDRICH, L. T., DAVIS, G. L. & JEFFERY, P. M. (1956): Geochemistry of uranium and lead. — *Carnegie Inst. Wash. Yearb.* 1955—1956, 99—100 (siehe auch S. 167—168).
- TURNER, F. J. & VERHOOGEN, J. (1960): *Igneous and metamorphic petrology.* — New York, Toronto, London, 2. Aufl.
- UREY, H. C. & CRAIG, H. (1953): The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. — *Geoch. Cosmochim. Acta* **4**, 36—82.
- VENING MEINESZ, F. A. (1955): Plastic buckling of the earth's crust: the origin of geosynclines. — *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* **62**, 319—330.
- (1956): A phase-transition layer between 200 and 900 km depth in the earth? — *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch., Ser. B* **59**, 1—10.
- (1957): Instability in the earth's mantle because of the phase-transition-layer. — *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch., Ser. B* **60**, 409—415.
- WAGNER, P. A. (1928): The evidence of the kimberlite pipes on the constitution of the outer part of the earth. — *South Afr. J. Sci.* **25**, 127—148.
- WENTORF, R. H. (1959): Olivine-spinel transformation. — *Nature* **183**, 1617.
- WILLIAMS, A. F. (1932): *The genesis of the diamond.* — London.
- YODER, H. S. (1952): Change of melting point of diopside with pressure. — *J. Geol.* **60**, 364—374.
- ZIRKEL, F. (1903): Über Urausscheidungen in rheinischen Basalten. — *Abh. math.-phys. Kl. Kgl. Sächs. Ges. Wiss.* **28**, 101—198.

## Diskussionsbemerkungen:

- WEDEPOHL: 1.) Die Deutung der jungen Pb/Pb-Alter von Olivinen aus Knollen (Tilton) erscheint noch nicht gerechtfertigt.
- 2.) Wie erklären Sie die Auslösung der Konvektionsströmungen im Mantel?
- Ferner: NEUHAUS, MEHNERT.



TH. ERNST (Erlangen): **Die Herkunft basaltischer Magmen.** (Mit 1 Abbildung im Text.)

Es handelt sich vorwiegend um die Frage nach dem Material, aus dem sich die basaltischen Magmen gebildet haben. Dabei wird von den Olivinbasalten ausgegangen, vor allem von denen des innerpazifischen Raumes, die auch enge Verwandtschaft zu den hessischen Vorkommen zeigen und die für die Förderung in Nicht-Orogen-Gebieten charakteristisch sind. Die Gefahr einer Verschleierung durch Assimilation ist hier am wenigsten gegeben.

In den hawaiischen Vulkanen sind die Olivinbasalte nach den Schätzungen verschiedener Autoren — vor allem nach MACDONALD [1] (1949) — mit 65—80% vertreten. Ein Vergleich der Typen der Hawaii-Provinz mit denen anderer pazifischer Inseln zeigt, daß diese ihnen sehr ähnlich sind: Man wird daher eine im wesentlichen sehr ähnliche Zusammensetzung des Stamm-Magmas annehmen müssen und kann die Olivin-Basalte als Prototyp für diese Betrachtung nehmen.

Diese Aussage wird durch GREEN und POLDERVAART [2] (1955) gestützt, die 12 pazifische Gebiete und 9 atlantische verschiedenen geologischen Alters miteinander verglichen. Sie folgerten aus diesem Vergleich: Im Mittel sind die ozeanischen Basalte untersättigt, ferner besteht kein Wechsel in der Zusammensetzung der basaltischen Magmen mit der Zeit und es gibt eine kontinuierliche Serie von Kieselsäure-gesättigten Gesteinen bis zu den untersättigten, olivinbasaltischen Gesteinen. Das basaltische Magma soll aus einer Teilschmelzung des oberen Mantels herrühren.

Die Berechnungen der Minerale aus den Analysen lassen einen gewissen Spielraum zu, je nachdem wie der mittlere Feldspatgehalt genommen wird und mit welchen Prozenten der Feldspat beteiligt ist. Man erhält entweder Sättigungen oder schwach untersättigte Verhältnisse. Der mineralogische Befund steht mit diesem Ergebnis im Widerspruch, doch ist dies schon immer so gedeutet worden, daß keine Gleichgewichtseinstellung vorliegt. Das ist zwar in den meisten Ergußgesteinen nicht der Fall, denn bei einer Kristallisationsfolge werden die zuerst ausgeschiedenen Kristalle im allgemeinen nicht mehr im Gleichgewicht mit der Restlösung sein.

BARTH [3] (1931) hat die klassische Behandlung dieser Frage so ausgedrückt: „Es ist eine gut gestützte Tatsache, daß während des Prozesses der Verfestigung des Magmas die früh gebildeten Olivine später resorbiert sind und in einige andere Minerale, gewöhnlich Pyroxene, umgebildet werden.“

Bemerkenswert ist aber folgendes: Trotz dieser „Resorption“ der Einsprenglings-olivine führt die Grundmasse oft kleine, gut idiomorph ausgebildete Olivine, die keine Auflösungerscheinungen erkennen lassen (MACDONALD bei den hawaiischen Vorkommen, ähnliche Verhältnisse bei vielen hessischen Gesteinen.) Einer Auflösungsperiode müßte also erneut eine Ausscheidungsperiode folgen. Das soll durch die Veränderung der Druckverhältnisse möglich sein, auf die später noch eingegangen wird. Ich deute diese charakteristische Formentwicklung der Einsprenglinge als gehemmte Wachstumsformen.

Dafür spricht folgendes: In Teilbereichen läßt sich eine Angleichung an idiomorphe Formen oft beobachten, die dadurch entsteht, daß Kristallreste weiterwachsen und dabei treppenförmige Absätze ausbilden. Auffallend ist allerdings, daß diese Olivine u.a. keinen Zonarbau erkennen lassen. Nur Olivine mit randlich hohem Eisengehalt zeigen gelegentlich eine sehr gute Entwicklung der Hauptflächen; dann entspricht der zonare Rand in seiner Zusammensetzung den Olivinen der Grundmasse.

Auffallend ist weiter die Umbildung der Einsprenglingsolivine in Iddingsit, der im letzten Stadium der Verfestigung wiederum von Olivin umwachsen wurde.

Da die Olivine ohne Formentwicklung sehr weit verbreitet sind, muß diese Tatsache wegen der meist beobachteten Kristallisationsfreudigkeit, die die Olivine auch in Kunstprodukten zeigen, in der Deutung berücksichtigt werden. Vor allem ist die chemische Ähnlichkeit der Einsprenglingsolivine bemerkenswert, besonders auch deshalb, weil keine definierte Beziehung im FeO/MgO-Verhältnis der Olivine zu dem des Magmas festgestellt werden konnte. Dies gilt allerdings nur für die Einsprenglings-olivine.

Ferner ist nach MUIR und TILLEY [4] (1957) auffallend, daß in den Pikritbasalten neben dem Olivin auch der Hypersthen keine Eisenanreicherung erkennen läßt, wohl aber die Klinopyroxene. Die angenommene Resorption der Olivine soll dadurch eingetreten sein, daß die frühen Ausscheidungen später nicht mehr im Gleich-

gewichtet mit der Schmelze sind. Wenn aber die erwähnten idiomorphen Olivine der Grundmasse vorliegen, müssen zumindest während eines Zwischenstadiums andere Druck- und Temperaturverhältnisse vorgelegen haben, da die Änderung der chemischen Zusammensetzung wegen des erneuten Auftretens des Olivins nicht die Ursache der Auflösung gewesen sein kann. Der Mechanismus einer Temperaturerhöhung ist aber schwer vorzustellen, da dann allgemein angenommen werden müßte, daß durch Verlagerungen in tiefere Erdschichten diese Steigerung erreicht würde, bevor die Eruptionen stattfänden.

Der Druckeinfluß auf die Höhe des Schmelzpunktes ist für Olivin sehr gering und beträgt nur einige Grade Celsius für 1000 Bar. Es kommt natürlich auf den Druckeinfluß des gesamten Systems an. Hier aber sollte besonders das Pyroxenfeld in der Tiefe an Ausdehnung gewinnen, nicht das des Olivins (BOWEN 1931).

Ich möchte diese Olivine ohne Formbegrenzung nur in Sonderfällen als Lösungsformen ansehen, sondern im allgemeinen als Kristallindividuen von Lherzoliten, von denen wir die Reste in den Olivinknollen der Basalte finden. Die Fremdnatur dieser Olivinknollen wird bewiesen: a) durch die häufig beobachtete Bruchform der Gesteinsreste, b) durch die Anzeichen verschiedener mechanischer Beanspruchung (Gefügeregelung, Translationslamellen, Sprünge und Scherisse, undulierende Auslöschung und „Fahrtsporen“), c) durch die einheitliche Zusammensetzung — allerdings mit einem gewissen Schwankungsbereich — unabhängig vom umgebenden Gestein. Der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen Mineralgehalt, Mineralzusammensetzung und chemischer Zusammensetzung der Knollen ist bezeichnend für die Einstellung eines Gleichgewichtes und charakteristisch für eine metamorphe Assoziation. Vor allem ist auch das gleiche  $MgO/FeO$ -Verhältnis in den Olivinen und Bronziten bei einer solchen Annahme der Entstehung verständlich, während man beim Vorliegen einer vulkanischen Assoziation in den Pyroxenen einen höheren  $MgO$ -Gehalt gegenüber den Olivinen erwarten sollte (BOWEN und SCHARER [5] 1935).

Faßt man den gleichen phänomenologischen Eindruck der Dunite und der Olivinfelseinschlüsse zusammen, berücksichtigt man ferner, daß in diesen Gesteinen der verbindende Zement fehlt, wodurch sich oft ein Lockergefüge ergibt, und berücksichtigt man die Zusammensetzung, so sprechen alle diese Kennzeichen für das Vorliegen eines metamorphen Gesteins.

Legt man als Unterscheidungsmerkmal zwischen vulkanischer und metamorpher Assoziation die Einstellung eines inneren Gleichgewichtes zugrunde, das bei den Ergußgesteinen nur äußerst selten erfüllt ist, bei den metamorphen Gesteinen aber wenigstens zur Zeit der Bildung vorhanden gewesen sein dürfte, so sind die Anzeichen für metamorphe Bildung für die Olivinfelseinschlüsse gegeben. Es wird hier gefunden: a) die einfache mineralogische Zusammensetzung der Gesteine mit den Mineralen Olivin, Bronzit, Diopsid und Chromspinell; b) Zonarkristalle fehlen; c) Kristallformen treten im allgemeinen nicht auf, nur der Spinell zeigt häufig idiomorphe Formen; d) es liegt eine einheitliche Textur vor, die denen der Dunite analog ist.

Es wurde weiter untersucht, ob die aus mehreren Kristallen gedeuteten Aggregate von Olivinkristallen auf Grund einer Fließdynamik gedeutet werden können (CHUDOBA und FRECHEN [6] 1941). Zu dem Zweck wurden 2er-, 3er- und Vielfachgruppen hinsichtlich ihrer Orientierung vermessen und jeweils auf die gleiche Orientierung eines als Bezugssystem genommenen Kristalles bezogen. Dabei wurden solche Gesteinvorkommen, die keine idiomorphen Kristalle erkennen ließen, gesondert von denen betrachtet, die in stärkerem Maße idiomorphe Formen zeigten. Auffallend ist nun, daß diejenigen Summationsdiagramme, bei denen die Kristalle in unregelmäßiger Weise miteinander verwachsen sind und oft starke Verzahnung zeigen, im Diagramm den gleichen Regelleffekt erkennen lassen wie die Olivinfelseinschlüsse — dagegen ließen die Diagramme, bei denen auch idiomorphe Kristalle sich zusammengelagert haben, eine viel breitere Streuung erkennen. Aus diesem Grunde glaubt der Verfasser, daß dieser Mechanismus der Fließdynamik nicht für die Entstehung der Textur der Olivinfelseinschlüsse herangezogen werden kann.

Der Zerfallsmechanismus der Lherzolithe wird neben dem mechanischen Zerbrechen durch den Zerfall des Bronzites durch das Einwirken der basaltischen Schmelze begünstigt. In diesen Olivinbasalten entsteht bei Oberflächenbedingungen statt des Bronzites der Pigeonit, und der Enstatit wird, wie dies von den hawaiischen Basalten beschrieben wird, nur als Seltenheit als Einsprengling gefunden. Dagegen ist dies

Mineral für die stärker sauren Gesteine mit andesitischer Zusammensetzung charakteristisch. Das läßt sich sowohl bei den hessischen Gesteinen wie den von BAMBAUER [7] 1955 beschriebenen Vorkommen an der Nahe wie auch in der zirkumpazifischen Provinz (TSUBOI [8] 1932) nachweisen. Das Erscheinen des Pigeonites, der eisenreicher ist als die Mg-reichen Einsprenglinge, wird damit in Verbindung gebracht, daß für diese monoklinen Pyroxene die Ausscheidungstemperatur oberhalb der Umwandlungstemperatur liegt, für die Mg-reichen Glieder aber darunter (BOWEN und SCHAIERER 1935).

Auffallend ist auf jeden Fall der plötzliche Wechsel im Ca-Gehalt zwischen den rhombischen Pyroxenen und den Pigeoniten; der Druckeinfluß kann für diese Erscheinung kaum verantwortlich gemacht werden, da die Dichten der Pyroxene sehr ähnlich sind. Es kann aber am Gitterbau liegen, allerdings sind diese Fragen noch ungeklärt. Die Herleitung des rhombischen Pyroxens, wie er in den Olivinbasalten als Einsprengling vorkommt, als Rest von aufgelösten Olivinfelsgesteinen würde folgende Vorteile bringen: 1. Die gleiche chemische Zusammensetzung der Einsprenglingsenstatite und der der Olivinfelse wäre hierdurch selbstverständlich. 2. Es bedarf keiner Hilfsypothesen, um die Instabilität des Enstatites in Magmen dieser Zusammensetzung zu erreichen. 3. Die sprunghafte Änderung der chemischen Zusammensetzung beim Übergang von rhombischen zu pigeonitischen Pyroxenen wird so selbstverständlich. 4. Vor allem zeigen die Pyroxene, die aus dem Magma auskristallisieren, die größere Aufnahmefähigkeit für Fremdotope, wie sie als Hochtemperaturausscheidung den Anschauungen der Kristallchemie auch entsprechen sollte. Die Einsprenglingsenstatite — nach dieser Deutung — würden als Abkömmlinge eines bei tiefen Temperaturen stabilen metamorphen Gesteins nur eine sehr begrenzte Mischkristallbildung zeigen.

Die in geringer Menge in den Olivinknollen vorhandenen diopsidischen Pyroxene mit auffallendem Chrom-Gehalt werden z. T. als innere Kerne in den Augiten wiedergefunden. Diese Kerne zeigen echte Lösungsformen.

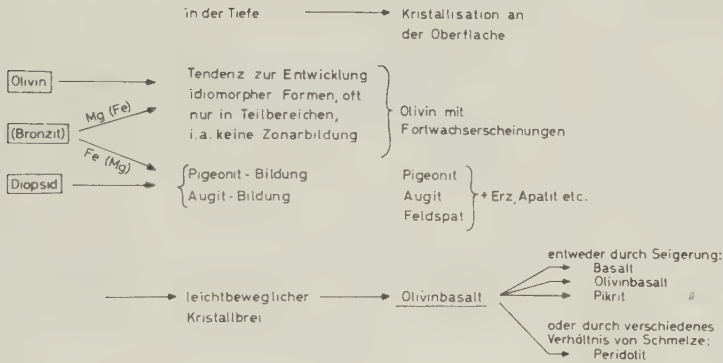
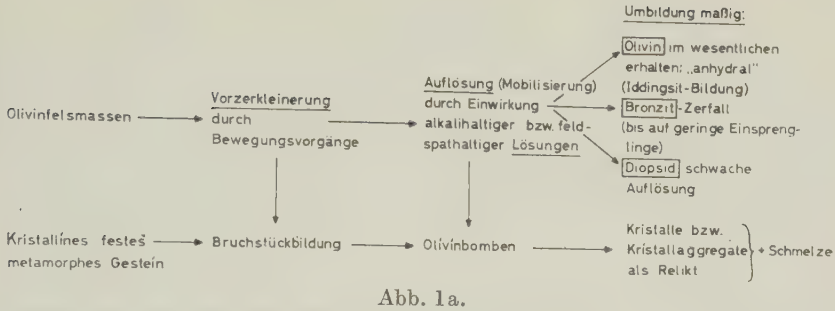
Faßt man nun allgemein die Einsprenglingsolivine als Auflösungsreste von Olivinfelsen auf, so erscheint zunächst das Fehlen des Enstatites schwer verständlich. Es soll gezeigt werden, daß aber gerade in dieser Erscheinung — Enstatit nur als Einsprengling — der Schlüssel für die spezielle Entstehung der Magmen liegt.

Es läßt sich sowohl in diesen Gesteinen wie auch im Experiment zeigen, daß die Enstatite in Berührung mit dem basaltischen Magma auf Grund des inkongruenten Schmelzens zerfallen und der Enstatit sich vor allem in Olivin umwandelt. Wahrscheinlich sind an dem Vorgang die niedrig schmelzenden Alkalisilikate maßgeblich beteiligt. Es genügen anscheinend sehr geringe Mengen zur Auslösung dieses Vorganges. BOWEN und SCHAIERER (1935) führen aus, daß zur Herbeiführung der Umwandlung des Bronzites in Klinko-Pyroxen ein Katalysator zugeführt werden mußte. Durch sehr kleine Mengen von NaF wird im Endeffekt die Umwandlung auch erreicht, doch erhält man nach diesen Verfassern ein Aggregat von feinen Körnchen in statistischer Orientierung; das heißt doch nichts anderes, als daß hier eine Schmelzung eingetreten ist.

In diesem Zerfall des Bronzites sehe ich vor allem den Auflösungsmechanismus der Olivinfelse und Knollen, der sich schematisch folgendermaßen darstellen läßt (siehe Abb. 1a und Abb. 1b auf folgender Seite).

Nun ist natürlich aus den Analysen der Olivinknollen ersichtlich, daß man durch einen Schmelzvorgang der Olivinknollen keinen Basalt, auch keinen Olivinbasalt bekommen kann. BOWEN hat 1927 angenommen, daß Peridotite mit der Zusammensetzung der achondritischen Meteoriten als Teilschmelze ein leichtbewegliches Magma ergeben sollten. Peridotite dieser Zusammensetzung sind aber weder als Relikte noch sonst verbreitet, daher wird man zu der Annahme gezwungen, daß man außer Dunit-Material noch wenigstens eine Feldspatschmelze bzw. Feldspatmassen benötigt. Nimmt man bei den Olivinbasalten von dem gesamten Mg-Gehalt an, daß er auf Grund der Assimilation vom Dunit-Material abstammen würde (eine Annahme, die sicher zu hoch gegriffen ist), so würde man als obere Grenze bei Annahme einer mittleren Dunit-Zusammensetzung (aus den Daten von ROSS, FOSTER und MYERS [9] (1954)) eine Schmelze bekommen, die neben Feldspat noch Hedenbergit führen müßte. Durch Hinzunahme von metasilikatisch gebundenem Magnesium (d. h. Verminderung der assimilierten Peridotit-Menge) hätte die Ausgangsschmelze selbst basaltische Zusammensetzung und die Peridotite selbst wären nur verändernde Zuschläge zu bereits vorhandenem Basaltmaterial.





Trotz dieser trivialen Lösung würde der Bildungsmechanismus für die Lokalisation der ersten Vulkanherde von Vorteil sein. Für die Magmenentstehung wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:

Die primäre Bildung der Magmen wird an die Grenze Peridotit/überlagernder Gabbro verlegt, an der als Unstetigkeitsfläche sich Bewegungsvorgänge am ehesten auswirken können. Es liegen zwar erst geringe Anzeichen vor, daß die Eruptionen mit Bewegungsvorgängen verbunden sind. Nach RUTTEN und VAN RAADSHOOVEN [10] (1940) kann die Relation zwischen Erdbeben und vulkanischer Eruption — falls überhaupt eine vorhanden ist — nur so sein, daß die Eruption als Reaktion von den Erdbeben ausgelöst wurde.

Setzt man voraus, daß Bewegungsvorgänge hier bei der Entstehung der basaltischen Magmen beteiligt sind, so würde an den Hauptbewegungsflächen Material verschiedener Zusammensetzung, z. B. Feldspat und Dunit, zusammentreffen können. Da hier an der Mohorovičić-Diskontinuität die Temperaturen schon verhältnismäßig hoch sind, wäre die Reaktion durch eine Schmelzpunkterniedrigung ohne Druckentlastung oder Temperaturerhöhung möglich und damit das einfache Entstehen einer Schmelze verständlich. Außerdem bestände die Möglichkeit, daß durch ein ständiges Wiederaufreißen sich geschichtete Gesteine bilden, bei denen z. B. ultrabasisches Material und feldspathaltiges Material abwechseln. Die feldspathaltigen Lagen wären dann die Stellen stärkerer Bewegungsbahnen, die beim Abklingen der Bewegung mit dem am niedrigsten schmelzenden Produkt kristallisierten. Im ganzen sind hier also für die Spekulation viele Möglichkeiten. Zum Schluß darf ich auf H. H. POWERS [11] (1955) hinweisen, der die Entstehung des basaltischen Magmas ebenfalls mit der Peridotitschale in Verbindung bringt, wie dies frühere Autoren ebenfalls angenommen haben, z. B. BOWEN (1927). Doch haben sich erst TURNER [12] (1942), ROSS, FOSTER und MYERS (1954) und DE ROEVER [13] stärker mit dieser hier von mir seit 1935 vertretenen Ansicht befaßt.

## Literatur

- [1] MACDONALD, G. A.: Hawaiian petrographic Province. — Bull. Geol. Soc. Amer. **60** (1949), 1541—1596.
- [2] GREEN, J. and POLDERVAART, A.: Some basaltic provinces. — Geochim. Cosmochim. Acta **7** (1955), 177—188.
- [3] BARTH, T. F. W.: Mineralogical petrography of pazifische Lavas. — Amer. J. Sci. V. Ser. **21** (1931), 377—405, 491—531.
- [4] MUIR, I. D. and TILLEY, C. E.: Contributions to the petrology of Hawaiian Basalts. I. The pierite-basalts of Kilauea. — Amer. J. Sci. **255** (1957), 241—253.
- [5] BOWEN, N. L. and SCHAIRER, J. F.: The System  $MgO-FeO-SiO_2$ . — Amer. J. Sci. **229** (1935), 151—217.
- [6] CHUDоба, K. F. und FRECHEN, J.: Die frühmagmatische Bildung der Olivinausscheidungen vom Finkenbergr (Siebengebirge) und Dreiser Weiher (Eifel). — Geol. Rundsch., **32** (1941), 257—278.
- [7] BAMBAUER, H. U.: Zur Petrographie der permischen Magmatite der Nahemulde. — Diss. Mainz 1957.
- [8] TSUBOI, S.: On the Course of Crystallization of Pyroxenes from Rock-magmas. — Jap. J. Geol. Geogr., Transact. and Abstr. **10** (1932), 67—82.
- [9] ROSS, Cl. S., FOSTER, M. D. and MYERS, A. T.: Origin of Dunites and Olivine-rich Inclusions in basaltic Rocks. — Amer. Miner. **39** (1954), 693—737.
- [10] RUTTEN, L. and VAN RAADSHOOVEN, B.: On Earthquake Epicentres and Earthquake Shakes. — Verh. Nederl. Akad. Wet. Afd. Naturk., 2. Sec. **39** (1940), Nr. 4.
- [11] POWERS, H. A.: Composition and Origin of basaltic Magma of the Hawaii Islands. — Geochim. Cosmochim. Acta **7** (1955), 77—107.
- [12] TURNER, F. J.: Preferred Orientation of Olivine Crystals in Peridotites. — Transact. Roy. Soc. of New Zealand. **72** (1942), 280—300.
- [13] DE ROEVER, W. P.: Petrografische Bijdragen tot de Kennis van diepere Delen der Aarde. — Verl. J. V. Wolters, Groningen 1958.

## Diskussionsbemerkungen:

DE ROEVER: In meinem Vortrag habe ich gesagt, daß das Problem des Zusammenhanges von olivinbasaltischen und tholeiitischen Magmen m. E. noch nicht in befriedigender Weise gelöst worden ist. Nach dem Vortrag des Herrn ERNST, eine Stunde später, kann ich diese Meinung nicht mehr aufrechterhalten. Nach COLLEE und DEN TEX (Leiden) ist die Gefügeregelung von Olivinknollen vom Mengenverhältnis Enstatit-Olivin abhängig, was sich nicht durch Zusammenschwemmen von Kristallen erklären läßt. Vielleicht können Mikrobestimmungen des Gehaltes an Ni und Spurenelementen in zonaren Olivinkristallen die These des Herrn ERNST bestätigen.

H. MEIXNER: Bei der erzmikroskopischen Untersuchung besonders von oststeirischen Olivinknollen (Kapfenstein) wurden sulfidische Erze angetroffen, von denen bisher Magnetkies mit Pentlandit und Kupfererze wie Idait erkannt werden konnten.

Ferner: EIGENFELD.

FRANZ ROST (Saarbrücken): **Chlorit und Granat in ultrabasischen Gesteinen.** (Mit Tafel 6 sowie 4 Abbildungen und 3 Tabellen im Text).

## I. Einleitung

Seit den ersten eingehenden Untersuchungen der Ultrabasite sind Chlorit und Granat als akzessorische Mineralien dieser Gesteine und der daraus ableitbaren Serpentinite aus vielen Gesteinen bekannt. Obwohl besonders in den letzten Jahren Bildungsbedingungen und Existenzbereiche beider Mineralien weitgehend geklärt werden konnten, ist die Genese in ultrabasischen Gesteinen bisher noch nicht das Ziel einer petrologischen Bearbeitung gewesen. Die Unsicherheit der genetischen Stellung des Pyrop erhellt beispielsweise aus den Ergebnissen von D. HOYER (1959), der unter

Berücksichtigung einer umfangreichen einschlägigen Literatur die Pyropbildung im bekannten Granat-Serpentinit von Zöblitz/Sachsen mit der ersten Serpentinisierungsstufe zu parallelisieren versucht. Ähnliche Unsicherheit hinsichtlich der relativen Bildungszeit herrscht bei den Chloriten in ultrabasischen Gesteinen, deren Genese meist mit jüngeren metamorphen Gesteinsumwandlungen verbunden wird, die nach der Serpentinisierung stattfinden. Dies mag für die Chlorite in Serpentinhofgesteinen und anderen metamorphen Differationsbereichen im Sinne von P. ESKOLA und H. H. HESS gelten, auch für Chlorite, die in spätem metamorphem Geschehen aus Pyrop und anderen aluminiumhaltigen Silikaten der Ultrabasite entstanden sind; es trifft jedoch für solche Chlorite nicht zu, die — wie im Folgenden auszuführen sein wird — zum vorserpentinischen Mineralbestand zahlreicher Ultrabasite des kristallinen Grundgebirges zu zählen sind.

## II. Chlorit

Den besten Einblick in die genetische Stellung der hier behandelten Chlorite geben die Peridotite Westnorwegens, die größtenteils von jeder Serpentinisierung verschont geblieben sind (J. H. L. VOGT 1883; T. GJELSVIK 1951). In den meisten der untersuchten Peridotite finden sich helle, farblose bis deutlich rosa gefärbte Chlorite, deren Schuppengröße in manchen Gesteinen 3 mm erreichen kann (Probe 1135 in Tab. 1). Die Menge kann 4 Vol.-% übersteigen (Probe 1130). Größe und Verteilung der Chlorite in Handstück und Schliff sind beträchtlichen Schwankungen unterworfen, so daß die in Tab. 1 angeführten Werte nur die Größenordnung wiedergeben können.

Tab. 1. Chlorite in Peridotiten Westnorwegens

Fundort	Probe-Nr.	Vol.-% Chlorit	Größe in mm
Rödbergvik/Sondmøre	1301	0	0
Rauebergvik/Sunnmøre	1298	0,5	bis 0,5
Gebiet von Sunnmøre	1143	1,35	bis 1
	1141	1,98	bis 2 (Abb. 1.)
	1142	2,37	bis 2,5
Vanylven/Sunnmøre	1297	1,70	bis 1
Gebiet von Aheim	1134	1,48	bis 1,5
	1133	1,49	etwa 1
	1135	2,59	bis 3
	1132	2,81	etwa 1
Björkedal/Sunnmøre	1300	3,34	bis 1,5
Sandeberget/Sunnmøre	1299	3,80	bis 2
Westnorwegen	1130	4,12	bis 2 (Abb. 2.)

Für die freundliche Überlassung der Proben 1297 bis 1301 soll dem Mineralogischen Institut der Universität Göttingen hier ein herzlicher Dank ausgesprochen werden.

Nach ihren optischen Eigenschaften sind die Chlorite in den westnorwegischen Peridotiten — weitgehend unabhängig von deren Mineralzusammensetzung — praktisch einachsige, optisch positive Pennine (an der Grenze zu Klinochlor); ihre Interferenzfarben schwanken — manchmal in fleckiger Verteilung — zwischen hellolivgrau bis rötlicholivbraun. Die makroskopische Rosa-Färbung, die auch in dickeren Schliffquerschnitten zum Ausdruck kommt, und die anomalen Interferenzfarben deuten auf einen Chromgehalt der Chlorite hin, besonders bei Probe 1135, deren relativ dicke Schuppenpakete intensiv violettrosa gefärbt sind. Dieser Befund wurde durch eine vorläufige halbquantitative Spektralanalyse ausgesucht erzfreier Chlorits aus Probe 1135 bestätigt, die mehrere Gew.-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ergab. Da die optischen Daten keine genauere Zuordnung zu Kämmereriten oder Kotschubeiten erlauben und ferner eine quanti-



tative Verteilung des Chroms zwischen Oktaeder- und Tetraederposition in der Struktur nicht vorgenommen werden konnte, sollen vorliegende Chlorite nach dem Vorschlag von D. M. LAPHAM (1958) als „Chromchlorite“ bezeichnet werden.

Die Chloritschuppen stoßen in allseitig scharfen, geradlinigen bis lappig gebogenen Grenzen an die umgebenden Olivinkörner und an die weniger häufigen Pyroxene (Abb. 1.); sie können teilweise von Olivinkörnern weitgehend umschlossen werden und auch ihrerseits Olivinkörner umschließen. Gegenseitige Verdrängungserscheinungen fehlen vollständig. Dies hat bei einer mechanischen Gesteinszerkleinerung zur Folge, daß die Chloritschuppen sich leicht von den Olivinkörnern isolieren lassen; unter dem Lupenmikroskop lassen sich glatte Oberfläche und manchmal idiomorphe Umgrenzung einzelner Chloritblättchen beobachten. Die Chlorite bilden ferner die mehr oder weniger ausgeprägte Schiefertextur der Olivingesteine durch ihre Lagenregelung ab; eine postkristalline Verformung führt häufig zu einer Querbruchtextur des Olivinkorngefüges und zu leichter Verbiegung von Chloritschuppen (Abb. 2).

Nur in deutlich jüngeren Scherzonen werden in Verbindung mit einer beginnenden Serpentinisierung der Olivine auch die Chlorite verändert. Ihre Farbe ändert sich in farblos bis teilweise grünlich, der optische Charakter wechselt zu negativ, die Interferenzfarben zu graublau. Ähnliche Veränderungen erfahren die Chlorite auch bei der Antigoritisierung, worauf später noch eingegangen wird.

Da in allen untersuchten Peridotiten Westnorwegens — von den vorhergenannten, leicht auszuhaltenden Scherzonen abgesehen — jegliche Hydratisierung der Olivine zu Serpentin fehlt, muß das Vorkommen der Chlorite mit einer stabilen Mineralparagenese — im Sinne nebeneinander existenter Phasen: Chlorit + Olivin ( $\pm$  Pyroxen) erklärt werden. Die Bildungszeit der Chlorite rückt damit aus späteren, mit oder nach der Serpentinisierung verlaufenden metamorphen Vorgängen heraus und die Chlorite stellen sich zu den anderen im weitesten Sinn „primären“ vorserpentinischen Mineralien der Ultrabasite. Zu ihrer Kennzeichnung möchte sie der Verfasser „Primärchlorite“ nennen.

Einen weiteren Beweis für eine vorserpentinische Bildung der Chlorite liefert die Art ihres Auftretens in zunehmend serpentinisierten Ultrabasiten. Die erste Hydratisierung des Olivins — ähnlich der Pyroxene, die aber hier nicht weiter berücksichtigt zu werden brauchen — verläuft unter statischen geologischen Gesamtbedingungen. Von der Intergranulare der Olivinbruchkörner aus vollzieht sich ohne wahrnehmbare Volumenänderung die Verdrängung des Olivins durch nach innen fortwachsende feinstfasrige Serpentinaggregate. Nach ihrer Struktur werden bekanntlich diese Faseranordnungen als „Maschen“ bezeichnet, wobei jede Masche ein Olivinteilchen gestaltlich abbildet. Durch diese erste Serpentinisierungsstufe — im Sinne F. ANGELS (1930) — werden die Chlorite in ihrer Gestalt nicht verändert, sie behalten ihre scharfen Grenzen gegen die angrenzenden neugebildeten Maschen auch bei völliger Serpentinisierung bis zum Verschwinden der letzten Olivinrelikte (Abb. 3). Da auch die optischen Eigenschaften der in diesen Serpentiniten auftretenden Chlorite — Licht- und Doppelbrechung, anomale, hellolivgraue Interferenzfarben — mit den aus Peridotiten beschriebenen „Primärchloriten“ weitgehend übereinstimmen, erscheint eine genetische Gleichstellung durchaus gerechtfertigt. Es muß zugegeben werden, daß erstens die durch einen Chromgehalt bedingte Rosa-Färbung der Peridotit-Chlorite bei den Serpentin-Chloriten weniger häufig auftritt — nur im Vorkommen von Weidmes/Münchberger Gneismasse und in den Serpentiniten des Massif des Maures/Südfrankreich konnten Chromchlorite einwandfrei nachgewiesen werden. In den meisten anderen untersuchten Vorkommen ist die Farbe der Chlorite meist silberweiß. Der zweite Unterschied besteht darin, daß mit zunehmender Maschenserpentinisierung eine zunehmende Magnetit-Vererzung der Chloritschuppen eintritt. Die Herkunft dieses Magnetits kann zumindest teilweise auf das bei der Serpentinisierung der Olivine freierwerdende Eisen zurückgeführt werden, das sonst als feinsten Erzstaub die Maschengrenzen markiert. Die Anlagerung des Magnetits an die Chloritschuppen erfolgt nicht nur an den Außengrenzen, sondern häufig auch unter Aufblätterung der Schuppen entlang der Spaltebenen (001) in die Chlorite hinein. Diese sogenannten „Chlorit-Erz-Pakete“ wurden vom Verfasser bereits eingehend aus den Serpentiniten der Münchberger Gneismasse beschrieben (F. ROST 1956); sie sind auch für viele Serpentinite anderer Kristallin-Gebiete außerordentlich charakteristisch (Tab. 2).

Tab. 2. „Primär-Chlorite“ in serpentinisierten Ultrabasiten

## 1. Münchberger Gneismasse

Mit Ausnahme weniger, durchantigoritisierter Serpentinite (z. B. Helmbrechts, Leupoldsgrün) Primärchlorite meist als Chlorit-Erz-Pakete in allen Vorkommen der zentralen Gneismasse.

Mit höheren Gehalten in den sogenannten Chloritserpentiniten in auf der Schieferungsfläche durchhaltenden Chloritbelegen:

Weidmes: 6—10 Vol.-% Chromchlorit (leicht rosa gefärbt)

Steinbühl/Dörenberg etwa 12 Vol.-% Chlorit (silberweiß)

## 2. Ostbayerisches Grenzgebirge

Primärchlorite in zahlreichen Serpentinivorkommen (Anmerkung)

## 3. Vogesen

Primärchlorite in den Serpentiniten des oberen Rauenthales bei Ste Marie-aux-Mines (Markirch), auch als durchhaltende Schuppenbelege auf der Schieferungsfläche (siehe auch B. Weigand 1875).

Probe 1074 8,5—13,6 Vol.-% Chlorit (silberweiß)

3,7 Vol.-% Chlorit (silberweiß)

## 4. Massif des Maures E Toulon/Südfrankreich

Als Chromchlorite (deutliche Rosafärbung) ohne Regelung in zahlreichen untersuchten Serpentinproben der beiden Vorkommen: Chloritschuppen meist relativ dick, poikilitische Strukturen von Masche in Chlorit häufig, intensive Chloritvererzung.

Pardigon/Cavalaire 1,9—12 Vol.-% Chromchlorit

La Mole (N) 2,1—4,4 Vol.-% Chromchlorit

Anmerkung: Da die Ultrabasite dieses Gebietes zur Zeit im Rahmen einer Dissertation durch B. KLINKHAMMER, Saarbrücken, bearbeitet werden, soll dieser Untersuchung nicht durch genauere Angaben vorgegriffen werden.

Bei der zweitstufigen, durch tektonische Durchbewegung erzwungene Umwandlung des Maschenserpentins zu Antigorit werden ähnlich wie in den erwähnten Scherzonen der Peridotite auch die Chlorite instabil und durch die neugebildeten Schuppen des Antigorits verdrängt, und zwar meist unter gleichsinniger Orientierung beider Mineralien nach der Blättchenebene. An der Grenze zwischen reliktischem Chlorit und verdrängendem Antigorit bildet sich eine schmale Übergangszone eines optisch negativen penninartigen Chlorits — mit anomal blauer Interferenzfarbe —; die meist weit über den Bereich der ursprünglichen Chloritschuppe hinauswachsende Antigoritschuppe ist jedoch optisch homogen und von den übrigen, im Serpentin gebildeten Antigoriten nicht zu unterscheiden. Mit fortschreitender Antigoritisierung ist auch eine fortschreitende Enterzung der Maschengrenzen und der Chloritzerzpakete verbunden, wobei noch nicht entschieden werden kann, ob das Eisen des resorbierten Magnetits zumindest teilweise vom Antigorit aufgenommen, in größere sekundäre Magnetitkörner umgelagert oder abgeführt wird. Die Verdrängung des Chlorits durch Antigorit, die dessen Instabilität im Stressfeld tektonischer Gesteinsverformung zeigt und damit eine Neubildung in dieser metamorphen Phase ausschließt, ist in den verschiedenen Serpentiniten der zentralen Münchberger Gneismasse in allen Stadien zu verfolgen. Auch ein völliges Verschwinden des „Primärchlorits“ im Schuppengeflecht einer totalen Antigoritisierung ist möglich, wenn auch nicht mehr nachweisbar.

In schematischer Zusammenfassung soll in Abb. 5 Auftreten und Verhalten des „Primärchlorits“ in Ultrabasiten und daraus ableitbaren Serpentiniten noch einmal dargestellt werden.

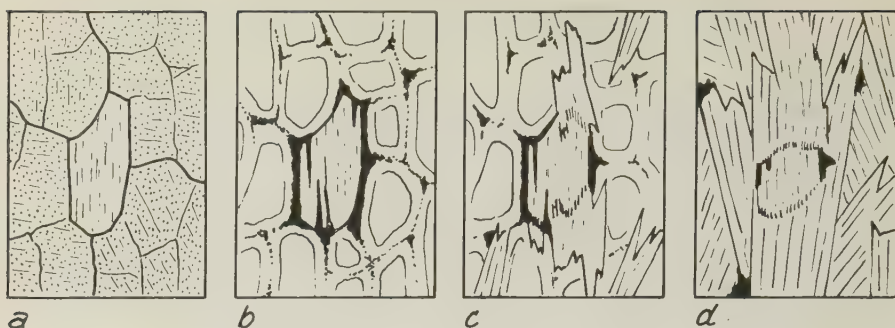


Abb. 5. Chlorit in Duniten und dessen Serpentinisierungsstufen.

- Dunitisches Primärstadium. Chloritschuppe in scharfer Umgrenzung im Pflaster der Olivinkörner.
- Erststufige Hydratisierung des Ultrabasis zu Maschenserpentin. Chloritschuppe ohne Formänderung zwischen den aus Oliviteilkörnern entstandenen Maschen. Vererzung an den Maschengrenzen und besonders am Chlorit: „Chlorit-Erz-Paket“.
- Zweitstufige Serpentinumwandlung zu Antigorit. Zunehmende Verdrängung des Chlorits nach der Längserstreckung des Querschnitts durch gleichgelagerten Antigorit. Beginnende Enterzung.
- Letztes Reliktstadium eines verdrängten Chlorits in völlig antigoritisiertem Serpentin.

### III. Granat

Granate können mit stark vorherrschendem Pyropgehalt — im Folgenden kurz als Pyrop bezeichnet — ebenfalls als akzessorischer Gemengteil in nicht hydratisierten Ultrabasisen auftreten, wenn auch wesentlich seltener als Chlorite. Ergänzend zu der von E. TRÖGER (1959) gegebenen Zusammenstellung, welcher die Angaben in Tab. 3 entnommen sind, soll noch der ähnlich zusammengesetzte Granat in dem Gestein Gordunit angefügt werden, der hier neben Olivin und Pyroxen ebenfalls in einem nicht serpentinisierten Ultrabasis auftritt.

Viel bekannter ist Pyrop aus zahlreichen, mehr oder weniger serpentinisierten Ultrabasisen des sächsischen Granulitgebirges, des Erzgebirges beiderseits der deutsch-tschechischen Grenze und des Moldanubikums. Ferner beschreibt B. WEIGAND (1875) Granat in mehreren Serpentiniten der Vogesen, was in vorliegenden Untersuchungen bestätigt werden konnte.

Tab. 3. Zusammensetzung der Granate in ultrabasischen Gesteinen  
(Aus E. TRÖGER 1959)

Peridotite	Pyr	Alm	Spess	Gross	Andr	Uwar	Skia- git
158 Elliot Co, Kentucky	68,9	17,7	0,7	1,9	8,2	2,6	—
159 Colorado River, Arizona	67,9	19,4	1,0	2,9	2,4	6,4	—
160 Colorado River, Arizona	67,1	19,5	1,2	2,8	2,2	7,2	—
162 Stockdale, Kansas	59,8	27,9	0	3,1	0	9,2	—
191 Bultfontein, Südafrika	77,2	5,3	0	0	0	10,1	7,4
Gordunit, Alpe Arrami/Tessin	Pyr	Alm	Spess	Gross	And	Uwar	
	66,1	19,8	0	10,9	0	3,15	

(berechnet nach DE QUERVAIN und JENNY 1956)



(noch Tab. 3)

Serpentinite	Pyr	Alm	Spess	Gross	Andr	Uwar	
147 Zöblitz/Sachsen	76,7	11,8	0	0	5,1	6,4	
148 Zöblitz/Sachsen	76,0	13,3	0	0	5,0	5,7	
151 Zöblitz/Sachsen	73,5	15,6	0	0	3,2	7,7	
154 Greifendorf/Sachsen	72,5	17,3	0	0	3,4	6,8	
150 Meronitz/Böhmen	74,8	14,1	0,3	0	5,3	5,5	
162 Meronitz/Böhmen	73,4	14,3	0,9	2,0	3,8	5,6	
153 Meronitz/Böhmen	73,2	14,4	1,0	1,4	4,0	6,0	
157 Triblitz/Böhmen	71,2	14,3	0,8	2,4	6,3	5,0	
155 Krems/Budweis	72,5	13,0	0	0	7,3	7,2	
156 Reutmühle/Ndr.-Österr.	71,7	13,6	0,7	4,0	1,8	8,2	

Die Übereinstimmung der Granatzusammensetzung in Peridotiten und Serpentin-felsen veranlaßt E. TRÖGER, beide zu einer genetisch zusammengehörigen Gruppe zu vereinen; er führt weiterhin dazu aus:

„Die mittleren Abweichungen in dieser Gruppe sind in ihrem Querschnitt die niedrigsten dieser Untersuchungen überhaupt; das bedeutet also, daß diese Granate eine Gruppe mit eng begrenzter Variabilität darstellen. Man kann die Tatsache, daß überall die gleichen Granate auftreten, als eine Bestätigung für die klassische Anschauung auffassen, daß Olivinfelse und Granatserpentin-felse auseinander hervorgegangen sein werden.“

Die damit ausgesprochene Gleichstellung von „Peridotit-Granat“ und „Serpentin-Granat“, sofern es sich um Granat mit vorwiegender Pyrop-Komponente von etwa 70 %, handelt, weist zusammen mit der Tatsache, daß Pyrop in nicht hydratisierten Ultrabasiten neben Olivin gebildet und stabil ist, allgemein dem in Ultrabasiten dieses Typs auftretenden Pyrop eine vorserpentinische Bildung zu.

Als Ergebnis vorliegender Arbeit können dieser Folgerung weitere „petrographische Beweise“ angefügt werden, was nicht nur berechtigt, sondern notwendig erscheint, da die Diskussion um die genetische Stellung der Pyrope in den Serpentiniten speziell von Zöblitz/Sachsen erneut aufzuleben scheint.

Von den hierzu vom Verfasser untersuchten Granatserpentiniten:

Sachsen: Bohrberg, Gilsberg, Reinsdorf, Rubinberg, Zöblitz

Böhmen: Meronitz

Moldanubikum Österreichs: Aggsbach/Wachau, Klein-Pöchlarn/Waldviertel sind für die hier angeschnittenen genetischen Fragen vor allem zunächst die frischen Pyrop enthaltenden Partien aus den Zöblitzer Brüchen und der Granatserpentin von Meronitz/Nordböhmen geeignet, da hier eine Kelyphitisierung kaum stört und auch andere spätere Umwandlungen unterblieben, die später kurz zu berühren sein werden.

1. Texturen der Granatserpentinite. Unter der Voraussetzung, daß die durch Magnetit markierten Maschengrenzen die ursprünglichen Korngrenzen der Olivinkristalle und ihrer Teilbruchkörner darstellen und die aus diesen Korngrenzen rekonstruierbaren Texturen durch eine tektonische Verformung des vorserpentinischen „primären“ Ultrabasis verursacht wurden, zeigt Richtung und Anordnung dieser Texturlinien, daß auch die Pyrope vor dieser Verformung, in gleicher Größe und Form wie heute, im Olivinkornpflaster vorhanden gewesen sein müssen (Abb. 6). Die Texturen verlaufen um die meist isometrischen Pyropeinsprenglinge; ihre Einregelung nach der Schieferungsfläche des Gesteinskörpers ist zwischen benachbarten Granatkörnern durch deren Bruchwirkung unterbrochen. Stärkere Bruchlinien durchqueren Olivinkorngefüge und Pyrop gleichlaufend; als ihre Narben resultieren bei der nachfolgenden erststufigen Serpentinisierung häufig länger durchhaltende Züge einer intensiveren Magnetitausscheidung, im Granat bleibt diese Bruchlinie als Sprung erhalten. Diese alten Bruchtexturen und ihre durch Magnetit markierten Narben sind sicher von jüngeren Durchbewegungszonen und Scherflächen zu unterscheiden, in denen kein regelmäßiges Maschengefüge gebildet, sondern dieses sogar zerstört wird.

2. Pyrop und Maschenserpentinisierung. Die aus den dem Pyrop anlagern- den Olivinkörnern gebildeten Serpentinmaschen lagern sich an den seltenen Stellen, wo spätere Umwandlungen die ursprünglichen Verhältnisse nicht veränderten, in

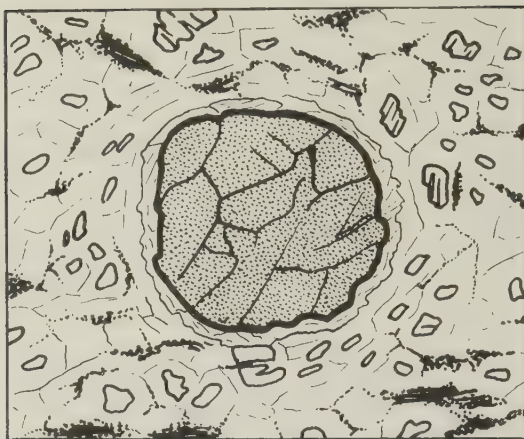


Abb. 6. Pyrop im Serpentin von Zöblitz/Sachsen. Die schalig das Pyropkorn umlaufende Maschenanordnung unterbricht die annähernd horizontal getroffene Schieferung des Serpentinits.

Schliff 1039; Korngröße des Pyrop 2 mm  $\varnothing$  (aus F. ROST 1959).

vollständiger und normaler Segmentausbildung direkt an die Pyropgrenze. Ein noch anschaulicheres Bild geben gelegentliche ehemalige Olivineinschlüsse im Pyrop, die völlig normal von den Außengrenzen des Olivinkorns aus in Maschen umgewandelt werden. Die Hydratisierungsfront, die an der Intergranulare beginnt, verdrängt also in beiden genannten Fällen einer Grenze Pyrop/Olivin nur den Olivin, während sich der Pyrop resistent verhält. Dieser erststufigen zu Maschenserpentin führenden Hydratisierung kann also auch nicht die häufig in Granatserpentiniten feststellbare Kelyphitisierung der Pyrope zuzuschreiben sein; diese wandelt das Pyropkorn von außen her um, ohne die eingeschlossenen Olivine auch nur spurenweise zu verändern, sofern sie durch den Pyrop genügend isoliert sind (Abb. 7.).

3. Diaphoritische Umwandlungen. Die mit dem Begriff „Kelyphitisierung“ beschreibbaren Umwandlungen der Pyrope in den Ultrabasiten sind während verschiedener absteigend-metamorpher Änderungen denkbar, sogar im vorserpentinischen „Primär“-Stadium der Ultrabasite. Als Mineralien in den Kelyphiten können auftreten: Pyroxen, Hornblende, Biotit, Chlorit. Die Kelyphitisierung zeigt jedoch nur, daß bei bestimmten Änderungen der physikalisch-chemischen Bedingungen der Pyrop instabil wird; sie kann daher höchstens zur Frage des Existenzbereichs, nicht aber der Bildungsbedingungen des Pyrop einen Beitrag liefern, da bei keiner derartigen, die Granat-Ultrabasite betreffenden Umwandlung bisher die Neubildung von Pyrop beobachtet werden konnte.

Wie auch D. HOYER (1959) teilweise beschreibt, sind in den Granatserpentiniten von Zöblitz — ferner der meisten anderen sächsischen Vorkommen — einesteils unter dem Einfluß saurer Intrusivgänge und anderenteils durch jüngere in seichtem tektonischem Niveau stattfindende Bewegungen nach der erststufigen Serpentinisierung weitgehende Veränderungen eingetreten, denen auch der Pyrop in weiten Teilen der Serpentinittkörper zum Opfer fiel. Frische Pyrope blieben nur in der Größe nach variierenden und unregelmäßig im Gestein verteilten Gesteinsrelikten erhalten, in welchen sich auch der Serpentin selbst durch seine „Frische“ deutlich von den umgewandelten Teilen der Gesteinskörper unterscheidet. In diesen sind die Pyrope völlig in annähernd isometrische „Chloritnester“ umgewandelt, die den berühmten, technisch verwendeten Sorten des „Zöblitzer Serpentin“ das charakteristische Aussehen verleihen.

Kurz mag in diesem Zusammenhang auf die Granatneubildungen in Klüften und Scherzonen epizonal in hohem Niveau verformter Serpentinischeiefer insbesondere des

alpinen Bereichs hingewiesen werden, deren Granatzusammensetzung grundsätzlich vom Pyrop abweicht. Durch sekundäre Zufuhr von Kalzium bilden sich hier ausschließlich Ca-Granate, deren Zusammensetzung zwischen Grossular und Andradit schwanken kann. E. TRÖGER (1959) trennt sie ausdrücklich, zu einer eigenen Gruppe vereint, von den Peridotit- und Serpentinfelsgranaten. Ergänzend kann zu diesen jungen Granatneubildungen in Serpentiniten auch der bekannte Topazolith von Wurlitz/Oberfranken gestellt werden, der annähernd reine Andradit-Zusammensetzung besitzt [M. PINERS (1894); H. STRUNZ (1960)].

#### IV. Vergleich der Ergebnisse

Wie bei der Diskussion der Bildungsbedingungen von Chlorit und Granat als akzessorische Mineralien in ultrabasischen Gesteinen im folgenden Abschnitt noch besonders hervorzuheben sein wird, schließen sich beide Mineralien nach bisheriger Kenntnis im selben Ultrabasitkörper aus. Trotzdem können beide in vielen charakteristischen Merkmalen der Genese und der chemischen Zusammensetzung miteinander verglichen werden; wobei sich folgende Parallelen ergeben:

a) Chlorit und Pyrop-Granat treten als vorserpentinische Mineralien (unter gegensteiger Ausschließung) akzessorisch in mehr oder weniger gleichmäßiger Verteilung in Ultrabasiten auf.

b) Beide Mineralien ordnen sich in die tektonisch bedingten, vor der Serpentinisierung erworbenen Gesteinstexturen ein; die Chlorite regeln sich als echte Schichtsilikate in die Schieferungsfläche ein, und auch die Granate (besonders in Zöblitz) lassen in ihrer Anreicherung und Anordnung eine Abhängigkeit von älteren Texturen erkennen.

c) Chlorit und Granat erweisen sich gegenüber der erststufigen Hydratisierung des Ultrabasits zu Maschenserpentin als resistent; sie werden erst bei jüngeren, der Serpentinisierung nachfolgenden Gesteinsumwandlungen, besonders bei einer Verformung in epizonalem Niveau instabil und verdrängt.

d) Chlorit und Granat sind — neben Spinell und möglicherweise auch Al-haltigen Pyroxenen — Träger des Al-Gehalts ihrer Muttergesteine.

e) Beide Mineralien können auch als spezielle „Chrommineralien“ wichtige Chromträger in „Ultrabasiten eines bestimmten Typs“ sein. Als neues Ergebnis vorliegender Untersuchungen ist das Auftreten von ausgesprochenen Chromchloriten als gesteinsbildenden Mineralien hervorzuheben.

f) Auch die quantitativen Chromgehalte in Chlorit und Granat und die quantitative Beteiligung beider akzessorischer Mineralien an der Zusammensetzung ihrer Ultrabasite bewegen sich in vergleichbaren Grenzen:

Der aus dem Uwarowitgehalt errechnete  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Pyrope zwischen 0,9 und 3 Gew.-% stimmt nach vorläufigen Schätzungen größenordnungsmäßig mit dem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Chlorite überein.

Der Chloritanteil in Ultrabasiten beträgt im Mittel etwa 2–3 Vol.-% und kann 10 % übertreffen. Dieselbe Größenordnung liegt für den Pyropanteil in Ultrabasiten vor, der nach der Flächenintegration zahlreicher, allerdings relativ granatreicher Serpentinproben aus den Zöblitzer Brüchen zwischen 2,5 und 8,9 Vol.-% Pyrop schwanken kann; höhere und niedrigere Werte scheinen aber nicht ausgeschlossen.

#### V. Bildungsbedingungen

Die bisherigen experimentellen Untersuchungen im System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , die im letzten Jahrzehnt durch H. S. YODER jr. (1952) und die Arbeiten des Carnegie-Instituts in Washington wesentlich erweitert werden konnten, geben zwar über die Existenzbereiche der einzelnen an ultrabasischen Gesteinen beteiligten Mineralien hinreichend Aufschluß, sind jedoch hinsichtlich der qualitativen und quantitativen Verhältnisse der beobachteten Ultrabasitparagenesen noch unbefriedigend. Unter Annahme einer vereinfachten Durchschnittszusammensetzung der Ultrabasite von

	Gew.-%	Mol.-%
MgO	49	59,7
$\text{SiO}_2$	42	34,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2	1,0
FeO	7	4,8



wobei  $\text{NiO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CaO}$ , Alkalien und der Wassergehalt, deren Summe meist weniger als 2 Gew.-% ausmacht, unberücksichtigt bleiben mag, liegt der Projektionspunkt nach der  $\text{MgO-SiO}_2$ -Dreieckseite zwischen Olivin und Enstatit [im allgemeinen auch näher am „Olivin-Punkt“ (Abb. 8)]. Läßt man weiter auch noch Spinell außer Betracht, der

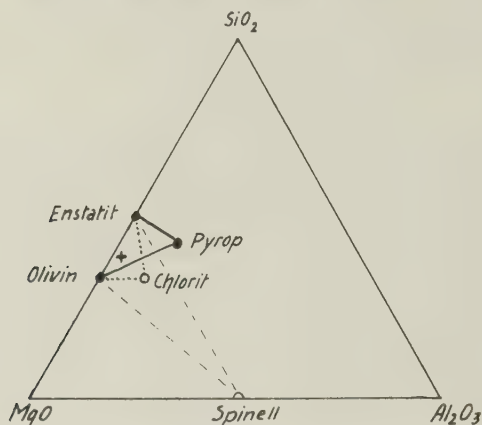


Abb. 8. Mineralien der Ultrabasite im System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  und ihre Paragenesen (Vereinfacht nach H. S. YODER 1952). (†: Projektionspunkt der Ultrabasite)

aller Wahrscheinlichkeit nach in den untersuchten Ultrabasiten ein Relikt darstellen dürfte, ergeben sich in den hier behandelten Ultrabasiten des kristallinen Grundgebirges folgende Paragenesen:

Olivin + Enstatit + Chlorit

Olivin ± Enstatit ± Pyrop

Hierbei muß unter Berücksichtigung der Durchschnittszusammensetzung der Ultrabasite der Olivin meist als dominierende Mineralphase angenommen werden. Unter diesen Voraussetzungen sollen im Folgenden die experimentellen Ergebnisse im System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  für eine Erklärung der hier behandelten Ultrabasite diskutiert werden.

Nach den Ergebnissen von F. R. BOYD und J. L. ENGLAND (1958—1959) wird das Stabilitätsfeld des Pyrop zu höheren Temperaturen hin durch eine (inkongruente) Schmelzlinie begrenzt (Abb. 9.: Linie B). Unterhalb von etwa  $1500^\circ\text{C}$  bildet die Linie D die Grenze der Pyropbildung nach niedrigeren Drucken hin, der Grenzdruk ist 23 000 bar. Zwischen beiden Linien D und A liegt ein „metastabiler“ Bereich, in dem zwar nach den experimentellen Untersuchungen beider Autoren Pyrop nicht gebildet, aber auch nicht zersetzt wird, so daß die Linie A

„tatsächlich die Gleichgewichtsgrenze darstellt . . . Es ist bezüglich der Pyropgrenze bei niedrigeren Temperaturen möglich, daß sie von Reaktionen gekreuzt wird, die zwischen den Niederdruckphasen verlaufen. Experimentelle und petrographische Befunde legen zumindest 2 Systeme nahe, die bei niedrigeren Drucken entlang der Pyropgrenze stabil sein können. Es sind Forsterit + Cordierit + Spinell und Enstatit + Cordierit + Sapphirin. Die Wirkung jeder Reaktion, die die Stabilitätskurve des Pyrop unterbricht, dürfte die Grenzlinie zu höheren Drucken verbiegen.“

Obgleich der Verlauf der Linie A experimentell von den genannten beiden Autoren nur herunter bis  $1100^\circ\text{C}$  bestimmt werden konnte, glauben sie doch, eine Extrapolation bis zu niedrigeren Temperaturen verantworten zu können

„entsprechend dem minimalen Druck der Pyropstabilität, und dies bei jeder Temperatur unterhalb des experimentell erforschten Bereichs“.

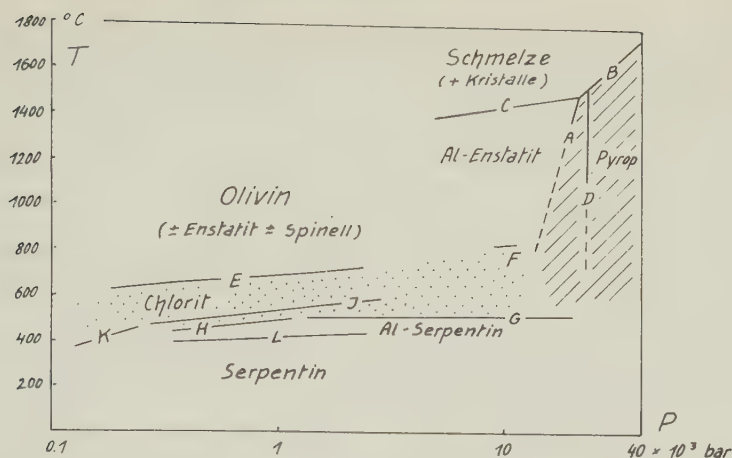
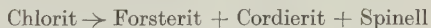


Abb. 9. Die Stabilitätsbereiche Pyrop-Chlorit und Olivin-Serpentin in schematischer Zusammenfassung

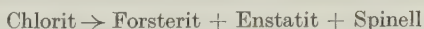
- A: Gleichgewichtsgrenze für Pyrop
- B und C: Schmelzlinien
- D: Grenzlinie für die Pyropbildung (A—D nach F. R. BOYD und J. L. ENGLAND 1958—1959)
- E: Obere Gleichgewichtslinie für Chlorit (nach H. S. YODER 1952 und DELLA M. ROY und R. ROY 1955)
- F: Höchste Bildungstemperatur für Chlorit (nach H. S. YODER und G. A. CHINNER 1958—1959)
- G: Untere Grenzlinie für Chlorit (nach H. S. YODER 1952)
- H: Untere Grenzlinie für Chlorit (ergänzt nach DELLA M. ROY und R. ROY 1955)
- J: „Serpentinisierungsgrenze“ (nach N. L. BOWEN und D. F. TUTTLE 1949)
- K: „Serpentinisierungsgrenze“ (nach W. JANDER und R. FETT 1939)
- L: Unterste Gleichgewichtslinie für Olivin (nach H. S. YODER 1952)
- Gestrichelt: Hypothetisches Stabilitätsfeld für Pyrop
- Punktiert: Hypothetisches Stabilitätsfeld für Chlorit

Für die Festsetzung des Stabilitätsbereichs von Chlorit stehen zahlreiche experimentell bestimmte und als gesichert angenommene Daten zur Verfügung.

Nach H. S. YODER (1952) zerfällt Chlorit oberhalb 680° bei 1000 bar nach folgender Gleichung:



Der Autor gibt ferner diese obere Gleichgewichtsgrenze über einen größeren Druck- und Temperaturbereich an (Linie E in Abb. 9). DELLA M. ROY und R. ROY (1955) bestätigen diese Gleichung für den Temperaturbereich über 690° bei 700 bar; sie halten jedoch bei ähnlichen Temperaturen und höheren Drucken auch folgende Reaktion für möglich:



Mit dieser Annahme erklärt sich nicht nur das Fehlen des Cordierits in den Mg-reichen ultrabasischen Paragenesen, sondern das Auftreten von Spinell, der neben Granat oder „Primärchlorit“ in manchen Ultrabasiten des hier behandelten Typs vorkommt.

Eine wesentlich höhere Temperatur, bei welcher Chlorit „in Mg-reichen Zusammensetzungen“ beobachtet werden konnte, geben H. S. YODER und G. A. CHINNER

(1958—1959) mit 824°C an (kurze Linie F in Abb. 9). Sie führen zum Auftreten von Chlorit in Gesteinen an, daß

„beispielsweise die Paragenese Amphibol + Chlorit gewöhnlich als Beweis einer niedrigen Regionalmetamorphose interpretiert wird, obwohl diese Mineralien über einen weiten Bereich experimenteller Bedingungen nebeneinander auftreten können . . .

Andererseits kann Amphibol + Chlorit eine Paragenese bei hohen Druck- und Temperaturbedingungen sein, wenn das umgebende Gestein Pyroxen + Plagioklas oder Granat + Plagioklas + Amphibol enthält.“

Unabhängig von der mangelnden Übereinstimmung der Zusammensetzung dieser hier angeführten Gesteine mit der der Ultrabasite muß diese Angabe hinsichtlich einer sehr hohen Grenztemperatur für Chlorit zitiert werden.

Unter Berücksichtigung des Chromgehalts der „Primärchlorite“ ist ferner noch die Untersuchung von R. C. DEVRIES und R. ROY (1958) von Bedeutung, die zeigen können, daß ein Chromgehalt eine Erniedrigung der Zersetzungstemperaturen der Chlorite nach folgender Reaktion bedingt:



Als maximale Stabilitätstemperatur wird für einen Cr-Al-Amesit (Cr : Al = 1 : 1) etwa 620°, für Kämmererit nur 525°C zwischen 700 und 2000 bar angegeben.

Als untere Stabilitätsgrenze des Chlorits wurde von H. S. YODER (1952) in einem Druckbereich von 1500 und 20 000 bar eine Temperatur 510—520°C ermittelt (Linie G in Abb. 9). Unterhalb dieser Grenze wandelt sich Chlorit unter Gitterumbildung in Al-Serpentin um; DELLA M. ROY und R. ROY (1955) ergänzen diese Linie, wenn auch mit großer Vorsicht, nach tieferen Temperaturen und Drucken (400°, 350 bar; Linie H in Abb. 9). Dadurch wird bestätigt, daß sich die Primärchlorite unter epizonalen Bedingungen in Antigorit — entsprechend dem Al-Serpentin der verschiedenen Autoren — umwandeln. Es ist hier jedoch anzunehmen, daß der Chlorit zunächst bei der erststufigen Maschenserpentinisierung metastabil erhalten bleibt und erst bei Durchbewegung instabil und mit dem Maschenserpentin zu Antigorit umgewandelt wird.

## VI. Experimentelle Schlußfolgerungen

Die experimentellen Ergebnisse der zahlreichen Autoren, die in Abb. 9 vereinfacht zusammenfassend dargestellt wurden, ergeben zumindest qualitativ die Möglichkeit, die in den hier behandelten Ultrabasiten beschriebenen Paragenesen zu erklären und gegeneinander abzugrenzen.

Pyropführende Ultrabasite bilden sich nach dem Stabilitätsbereich dieses Granats bei sehr hohen Drucken, die etwa über 12 000 bar anzunehmen sind. Höhere Temperaturen mögen dabei eine Rolle spielen; jedenfalls sind Olivin-Pyropgesteine bis 1500°C stabil. Es kann auch kein Zweifel darüber bestehen, daß sich das Stabilitätsfeld des Olivins innerhalb der für Gesteinsbereiche diskutierbaren Drucke genügend weit mit dem Stabilitätsfeld des Pyrop überdeckt, um die Paragenese Pyrop-Olivin zu erklären. Die Anwesenheit von Al-freiem Mg-Pyroxen ist dabei ohne Bedeutung und vom Verhältnis MgO : SiO<sub>2</sub> abhängig, sofern die inkongruente Zersetzungstemperatur auch im Hochdruckgebiet nicht überschritten wird.

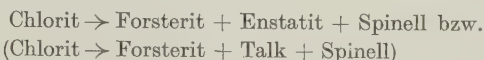
In ähnlicher Weise läßt sich auch die Paragenese Chlorit-Olivin mit der teilweisen Überdeckung der jeweiligen Stabilitätsfelder erklären, wonach Chlorit-führende Olivingesteine zwischen den Grenzlinien E und G—H auftreten können, und zwar als stabile, im Gleichgewicht befindliche Paragenesen (Anmerkung). Die Grenzlinie E zeigt mit den Temperaturen zwischen 600°—680°C, daß der Bildungsbereich der Chlorit-Peridotite relativ niedrig liegt, jedenfalls beträchtlich unter den für Olivingesteine anzunehmenden magmatischen Schmelztemperaturen.

Die Grenze zwischen Chlorit-Olivin-Gesteinen und Pyrop-Olivin-Gesteinen liegt zwar experimentell noch nicht fest, sie ist jedoch nach Ansicht des Verfassers zwischen dem Stabilitätsfeld des Chlorits (punktiert in Abb. 9) und jenem des Pyrops (gestrichelt) anzunehmen, wobei sich Pyrop und Chlorit in ihren Stabilitätsbereichen bestimmt nicht überdecken dürften. F. R. BOYD und J. L. ENGLAND (1958—1959) deuten das an,



wenn sie schreiben, „daß die Pyropgrenze bei niedrigen Temperaturen von Reaktionen gekreuzt werden kann, die zwischen den Niederdruckphasen verlaufen“.

Eine andere Reaktion kann in der Zersetzungsreaktion des Chlorits nach den von DELLA M. ROY und R. ROY (1955) und von R. C. DEVRIES und R. ROY (1958) aufgestellten Gleichungen gegeben sein:



wobei in dem Grenzbereich in der Nähe des Punktes F (Abb. 9) wahrscheinlich die erste Reaktionsgleichung der zweiten vorzuziehen ist.

Anmerkung: Die Hydratisierungsgrenze des Olivin kann zwar tiefer liegen (Linie L in Abb. 9), oberhalb der Linie K—J ist jedoch Olivin auch bei höheren Wasserdampfdrücken grundsätzlich stabil.

Kurz soll in diesem Zusammenhang noch auf die Rolle des Wassers eingegangen werden, das sowohl bei den experimentellen Untersuchungen als auch im Bereich der metamorphen Gesteinsumwandlungen als Komponente — und als „Reaktionsmedium“ — in Betracht zu ziehen ist. Zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen wasserfreier und wasserhaltiger Paragenese muß eine Mindestmenge an Wasser verfügbar sein; bei einem Überschuß gegenüber dem stöchiometrischen Verbrauch zur völligen Umwandlung der wasserfreien in die wasserhaltige Paragenese würden die wasserfreien Mineralien auch unterhalb ihrer „Hydratisierungsgrenze“ metastabil erhalten bleiben müssen. Die Stabilitätsgrenzen sind als Gleichgewichtslinien daher nur von Temperatur und Druck abhängig, der im Falle der wasserfreien Phasen oberhalb der Grenze nicht dem Wasserdampfdruck zu entsprechen braucht, da hier unabhängig von Menge und Druck des Wassers nur wasserfreie Mineralien bestandfähig sind.

## VII. Petrologische Folgerungen

Aus den experimentellen Unterlagen können die geologischen Bildungsbereiche der hier behandelten Chlorit- oder Pyrop-führenden Ultrabasite mit genügender Sicherheit präzisiert und gegeneinander abgegrenzt werden.

Für die Chlorit-Ultrabasite ergeben sich obere Grenztemperaturen von maximal 825°; sie liegen — wie schon hervorgehoben wurde — unter den für Olivinreiche Gesteine anzusetzenden magmatischen Bildungstemperaturen. Die aus petrographischer Sicht zu erwartende Bildung im metamorphen Bereich — es sei an Gefügeregelung und Auftreten im kristallinen Grundgebirge erinnert — erfährt durch den Stabilitätsbereich im P-T-Diagramm eine eindeutige Bestätigung. Nach der Lage dieses Bereiches zwischen 400—600°C bei niedrigen Drucken von etwa 150 bar und 560 bis 700°C bei höheren Drucken von etwa 2000 bar ist den Chlorit-Ultrabasiten eine Bildung bei mittleren metamorphen Bedingungen zuzuweisen. Die Übereinstimmung der Gefügerichtungen in Ultrabasitkörpern und einschließenden Nebengesteinen (Literaturangaben bei F. ROST 1959) spricht weiter dafür, daß die Metamorphose Ultrabasite und Nebengesteine gleichzeitig betroffen haben dürfte.

Nach der Lage des Stabilitätsfeldes des Pyrop sind zur Realisierung der Paragenese Pyrop + Olivin sehr viel höhere Drücke notwendig. Wenn auch die Schmelzlinie (B in Abb. 9) als obere Stabilitätsgrenze des Pyrop bei Steigerung des Druckes über 25 000 bar in Temperaturgebiete steigt, die mit Schmelztemperaturen im System MgO-SiO<sub>2</sub> vergleichbar sind, legt doch der Befund von F. R. BOYD und J. L. ENGLAND (1958—1959), wonach sich bei Drucken über 23 000 bar bereits bei 1100°C Pyrop bilden kann und bei 1300°C die Ausbeute an kristallisiertem Pyrop aus einer seiner Zusammensetzung entsprechenden Mischung über 95 % beträgt, in Anwendung auf die hier aufgeworfenen Probleme die Folgerung nahe, auch für die Pyrop-Ultrabasite eine Bildung im metamorphen Bereich anzunehmen, und zwar unter extrem hohen — katalonischen — P-T-Bedingungen. Für metamorphe Entstehung kann zwar noch die Gefügeregelung und Einschaltung der Gesteinskörper in ebenfalls höher metamorphe Nebengesteine sprechen; erstere könnte jedoch auch durch eine nachträgliche Verformung verursacht sein, bei welcher der Pyrop metastabil erhalten bleiben könnte.

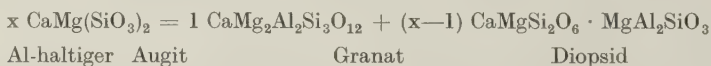
Für derartige nachträgliche Umwandlungen in vielen Vorkommen der Pyrop-Ultrabasite kann die sehr häufige Kelyphitisierung der Granate angeführt werden, die im Falle von Pyroxen als „Kelphitmineral“ bei hohen und außerhalb des Existenzfeldes von Chlorit liegenden Temperaturen anzunehmen ist (Anmerkung).

Anmerkung: Auf die Stellung von Hornblenden in vorliegenden Ultrabasiten und in Kelyphiträndern soll hier nicht eingegangen werden.

Die Annahme einer metamorphen Entstehung für beide behandelten Ultrabasis-Typen hat hinsichtlich des viel diskutierten Vergleichs von Olivinschiefern des kristallinen Grundgebirges mit Olivinknollen in basischen Extrusivgesteinen eine entscheidende Bedeutung. Beispielsweise wurden von Th. ERNST (1935) hierzu Olivinschiefer von Vanylven und Rödbergvik, Sunnmøre/Westnorwegen herangezogen, die zumindest im Falle Vanylven nach vorliegenden Ergebnissen den „mesozonalen“ Chlorit-Ultrabasiten zuzählen sind (Tab. I), also ihre Gefügeregelung während einer echten mesozonal-metamorphen Durchbewegung erhalten haben. Diese mesozonalen Olivingesteine sind nach Ansicht des Verfassers nicht ohne große Vorbehalte mit Olivinfelsen des tiefsten Untergrundes gleichzusetzen.

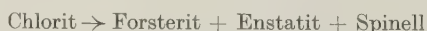
Mit der Annahme einer metamorphen Entstehung erhebt sich ferner die Frage nach Art und Herkunft des ultrabasischen Ausgangsmaterials. Aus der extremen Zusammensetzung und einem relativ hohen Nickel- und Chromgehalt von mehreren Zehntel Gew.-%, was nach V. M. GOLDSCHMIDT als beweisend für primärmagmatische Bildung anzusehen ist (geochemische Leitelemente), ist zu schließen, daß die hier behandelten Ultrabasite ebenfalls auf olivinreiche Gesteine zurückzuführen sind, die sich während der Frühkristallisation aus einem Magma differenzierten. Ohne das Problem des Ortes oder Raumes dieser Differentiation und den Vorgang der „Platznahme“ der Ultrabasite zu berühren, kann gefolgert werden, daß diese zunächst „im wahren Sinn primären“ ultrabasischen Magmatite nach ihrer Platznahme mit ihren Nebengesteinen zusammen unter den jeweiligen mittleren oder hohen P-T-Bedingungen metamorphosiert wurden.

Die verschiedenen experimentell bestätigten Gleichgewichtsreaktionen der beteiligten Mineralien im System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  geben in Anwendung auf die eng begrenzte Zusammensetzung der Ultrabasite die Möglichkeit, die Umwandlungen im einzelnen anzugeben. Olivin als Hauptbestandteil des magmatischen Ausgangsmaterials einerseits und des metamorphisierten Ultrabasites andererseits kann außer Betracht gelassen werden, da er in den betrachteten P-T-Bereichen stabil ist und nur in geringer Menge an einigen der Reaktionen beteiligt ist. Die Herkunft des zur Chlorit- bzw. Pyrop-Bildung notwendigen Aluminiums ist aus einem Al-Gehalt magmatischer Pyroxene zu erklären, auch enstatitischer bzw. bronzitischer Zusammensetzung. C. E. TILLEY (1921) gab für die Granatentstehung folgende Gleichung:



Die Anwendung dieser Umsetzungsreaktion auf vorliegendes Problem der Pyropentstehung scheint — nach entsprechender Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung und Verhältnisse — deswegen gerechtfertigt, da H. HENTSCHEL (1937) die Gültigkeit dieser Reaktion für die Neubildung von Pyrop im Eklogit von Gilsberg/Sachsen nachweisen konnte, der ähnlich wie auch in Zöblitz/Sachsen in einen Ultrabasis eingelagert ist.

In analoger Weise ist die Chloritbildung aus Al-Pyroxenen zu verstehen, in Umkehrung der von DELLA M. ROY und R. ROY angegebenen Reaktion:



für die vom Verfasser folgende Formulierung vorgeschlagen wird:



Der Chromgehalt in Chlorit und Pyrop fügt sich ohne weiteres in die so formulierten Reaktionen ein; denn in allen beteiligten Mineralphasen ist die diadoche Vertretung von Al durch Cr möglich.

Die Bildung des Chlorits aus Spinell oder Pyrop liegt zwar im Bereich der gegebenen Umsetzungsreaktionen, wird aber vom Verfasser nach bisheriger Kenntnis nicht für wahrscheinlich gehalten. Dagegen läßt sich nämlich anführen, daß Spinell vielfach als Relikt erhalten ist, ohne eine Beziehung zu den „Primärchloriten“ zu zeigen und daß bisher in allen Chlorit-Ultrabasiten keine Granatrelikte beobachtet werden konnten. Die diaphoritisch aus Pyrop entstehenden Chlorite sind ja grundsätzlich von den „Primärchloriten“ zu unterscheiden.

Chlorit in der hier beschriebenen und als „Primärchlorit“ bezeichneten Form und Pyrop können nach vorliegenden Ergebnissen also die metamorphe Fazies ihrer ultrabasischen Wirtsgesteine charakterisieren. Chlorit-Ultrabasite gehören näher zur „amphibolitischen“ Fazies, während Pyrop-Ultrabasite der „granulitischen“ Fazies zugeordnet werden können. Diese Zuordnung wird auch durch ähnliche fazielle Stellung ihrer Nebengesteine gestützt, in denen die Ultrabasite des behandelten „metamorphen Typs“ auftreten. Während die Chlorit-Ultrabasite meist in normalen Gneisen und Glimmerschiefern eingeschaltet sind, wie im Massif des Maures, in der Münchberger Gneismasse und anderen Gebieten, sind Pyrop-Ultrabasite in auffallender Weise an granulitische Gesteine gebunden, wie in den Vogesen — mit Ausnahme der Chlorit-serpentinite des oberen Rauenthales — an „Leptynite“ (= Granulitgneise) und in Sachsen an die typischen Gesteine des Granulitgebirges.

### VIII. Zusammenfassung

Chlorit und Pyrop sind als vor der Serpentinisierung des Olivins gebildete Mineralien in vielen Ultrabasiten des kristallinen Grundgebirges außerordentlich charakteristisch. Bemerkenswert ist hierbei, daß die Chlorite zahlreicher untersuchter Gesteinsvorkommen nach ihrem beträchtlichen Chromgehalt als Chromchlorite anzusprechen sind, die hier zum erstenmal gesteinsbildend beschrieben werden.

In Übereinstimmung der geologischen und petrographischen Beobachtungen mit den experimentellen Ergebnissen zahlreicher Autoren im System  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  beweisen Chlorit und Pyrop nicht nur die metamorphe Entstehung dieser Ultrabasite, sondern kennzeichnen die fazielle Stellung der Ultrabasite, in welchen sie — nach bisheriger Kenntnis sich gegenseitig ausschließend — als akzessorische Mineralien auftreten.

### Literatur

- ANGEL, FR.: Stubachit und Stubachitserpentin vom Ganoz. — U. Krist. u. Min. **72**, 1 (1930).
- BOWEN, N. L. u. TUTTLE, O. F.: The system  $MgO-SiO_2-H_2O$ . — Bull. Geol. Soc. Amer. **60**, 439 (1949).
- BOYD, F. R. u. ENGLAND, J. L.: Pyrop. — Ann. Rep. Geoph. Lab. Carn. Inst. Washington (1958—59) 83—87.
- DEVRIES, R. C. u. ROY, R.: The influence of ionic substitution on the stability of Micas and Chlorites. — Econ. Geol. **53**, 958—965 (1958).
- ERNST, TH.: Olivinknollen der Basalte als Bruchstücke alter Olivinfelse. — Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., Neue Folge **1**, 147-154 (1935).
- GJELSVIK, T.: Oversikt over Bergartene i Sunnmøre og Tilgrensende deler av Nordfjord. — Norg. Geol. Und. Nr. 179, Oslo 1951.
- HENTSCHEL, H.: Der Eklogit von Gilsberg im sächs. Granulitgebirge und seine metamorphen Umwandlungsstufen. — Miner. Petr. Mitt. **49**, 42—88 (1937).
- HOYER, D.: Quantitative mineralogisch-petrographische Untersuchungen am Serpentin von Zöblitz in Sachsen, Diplomarbeit 1959, Humboldt-Universität, Berlin.
- JANDER, W. u. FETT, R.: Magnesiumhydrosilikate II. — Z. anorg. u. allg. M. **224**, 145 (1939).
- LAPHAM, D. M.: Structural and chemical Variation in Chromium Chlorit. — Amer. Miner. **43**, 921—956 (1958).
- PINERS, M.: Über Topazolith und Melanit. — Z. Krist. **XXII**, 479 (1894).



- DE QUERVAIN, F. u. JENNY, V.: Chemismus schweizerischer Gesteine, 2. Nachtrag. — Geotechn. Serie d. Beitr. z. Geol. d. Schweiz. 34. Lfg., Bern 1956.
- ROST, F.: Ultrabasische Gesteine in der Münchberger Gneismasse. — Geol. Bav. 27, 175—231 (1956)
- Probleme ultrabasischer Gesteine und ihrer Lagerstätten. — Freib. Forschh. C 58, 28—65 (1959).
- ROY, DELLA M. u. ROY, R.: Synthesis and stability of Minerals in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . — Amer. Miner. 40, 147—178 (1955).
- STRUNZ, H.: Über den Andradit von Wurlitz im Fichtelgebirge, Aufschluß (1960), S. 173.
- TILLEY, C. E.: The Granit-gneisses of southern eyre peninsula. — Quart. J. Geol. Soc. 77, 75 (1921).
- TRÖGER, E.: Die Granatgruppe: Beziehungen zwischen Mineralchemismus und Gesteinsart. — N. Jb. Miner. Abh. 93, 1—44 (1959).
- VOGT, J. H. L.: Olivinstenen i indre og søndre Søndmør. — Nyt. Mag. for Naturw. 27, Christiania (1883).
- WEIGAND, B.: Die Serpentine der Vogesen. — Tscherm. Miner. Mitt. 183—206 (1875).
- YODER, H. S. jr.: The  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ -system and the related metamorphic facies. — Amer. J. Sci.-Bowen Vol. 569—627 (1952).
- YODER, H. S. jr. u. CHINNER, G. A.: Grossularite-Almandite-Pyrope-Water-System. — Ann. Rep. Geoph. Lab. Carn. Inst. of Washington (1958—1959) 109—112.

#### Diskussionsbemerkungen:

DE ROEVER: Kann der für die Bildung des Pyrops erforderliche hohe Druck nicht daraus erklärt werden, daß die bezüglichlichen Peridotite tektonisch verfrachtete Bruchstücke des Erdmantels sind?

ROST: Die geschilderten Pyrop-Ultrabasite sind bestimmt metamorphe Gesteine, die ihre Fazies mit ihren Nebengesteinen später, also nach der Platznahme, erhielten.

Ferner: MATTHES, NEUHAUS, BAUTSCH.

#### L. MARIĆ (Zagreb/Jugoslawien): Über die Alkalimetasomatose in den Grauwacken südlich von Qosseir am Roten Meer (Ägypten).

In der mächtigen Serie von Sedimenten und Schichtgesteinen des west-südwestlichen Gebiets von Ras Toronbi, in der sogenannten „Grüngesteinszone“, stoßen wir auf typische Subgrauwacken und Grauwacken, die am Kontakt mit granitoiden Gesteinen metasomatisch verändert, biotitisiert und feldspatisiert („granitisiert“) sind.

Vorgeschritten war die Alkalimetasomatose besonders im Matrixteil der Subgrauwacke sowie längs der Schichtenoberflächen und Makro- und Mikropalten, die in den Gesteinen infolge von starken geotektonischen Bewegungen und Zerrüttungen in dem ganzen Depressions-Randgebiet des Roten Meeres entstanden sind.

(Die ausführliche Veröffentlichung soll im N. Jb. Miner. erfolgen.)

#### H. G. HUCKENHOLZ (Köln): Versuch einer Klassifikation der Sandsteingruppe. (Mit 1 Abbildung und 1 Tabelle im Text.)

Bei den bisher publizierten Klassifikationen der Sandsteine sind in fast allen Fällen das Gefüge und die Zusammensetzung die Grundlage der Systeme, zu denen verschiedentlich noch als weitere Kriterien die Reife und die Herkunft des Detritus herangezogen werden. Selten werden dabei diese voneinander nur indirekt abhängigen Eigenschaften getrennt für die Klassifizierung eines Sandsteines verwendet. Sie werden meist miteinander verknüpft, so daß die Autoren zu weitgehenden Konzessionen und Verallgemeinerungen gezwungen sind, die kaum noch den tatsächlichen Eigenschaften eines klastischen Sedimentgesteines entsprechen.

In der modernen Magmatitpetrographie ist ein Gestein durch seine quantitative Mineralzusammensetzung gekennzeichnet. Die daraus für die Sedimente abzuleitende

Forderung ist die, daß eine Klassifikation der Sandsteine ebenfalls auf den Mineralzusammensetzungen und ihren Mengenverhältnissen basieren sollte, damit sekundäre Kriterien wie das Gefüge, die Reife, die Herkunft und anderes mehr bei der Benennung ausgeschaltet werden. Eine Erweiterung des Gesteinsnamens durch derartige Faktoren ist jedoch durchaus wünschenswert.

Obgleich mehr als hundert verschiedene Minerale in Sandsteinen festgestellt worden sind, treten gesteinsbildend davon nur die in der folgenden Tabelle veranschaulichten auf; ihre mittleren Mengenverhältnisse wurden 1948 von KRYNINE berechnet.

Tabelle 1

Hauptgemengteile		Akzessorien meist < 2 %
> 10 %	< 10 %	
Quarz (+Chalzedon; Opal) 64,9* (66,8)**		Erze (Pyrit, Magnetit, Hämatit, Ilmenit, Limonit)
Feldspäte (Kali- feldspäte, Albit, Oli- goklas, saurer Ande- sin; Alkalifeldspäte, Perthit) 12,1 (11,5)**		nichtopake Schwermineral- gruppe (Hornblende Augit; Zirkon, Turmalin, Granat, Rutil, Apatit, Di- sthen, Sillimanit, Staurolith, Titanit, Epidot u. a.)
Glimmer (Biotit, Muscovit, Serizit) } 12,1	Tonminerale (Illit, Kaolinit, Mont- morillonit) 4,1	Erze und Schwerminerale zusammen 1,5 %
Chlorite (meist Pennin und Pro- chlorite) } 5,3	Karbonate (Kalzit, Dolomit, Ankerit, selten Siderit) 5,3	
	89,1	
	9,4	
	98,5 %	
	100 %	

Gesamtminerale; Anteil an Gesteinsbruchstücken  
von 0— > 50 % schwankend

\* Mittelwerte nach KRYNINE 1948 für alle Sandsteine.

\*\* Mittelwerte nach CLARKE 1924 für alle Sandsteine auf Grund geochemischer Überlegungen.

Diese Vielzahl der auftretenden Komponenten ist in der vorliegenden Form schlecht für eine stofflich-quantitative Klassifikation geeignet. Es müssen aus diesem Grunde Hauptkomponenten, die in ihren mineralchemischen Eigenschaften ähnlich sind, zusammengefaßt, Komponenten aber, die nur sporadisch oder als Akzessorien auftreten, ausgeschaltet werden.

Vier große Gruppen bieten sich dabei unmittelbar aus der Tabelle an. Der Quarz mit seinen Varietäten und die Feldspäte sind die beiden ersten; die Glimmer, Chlorite, sowie untergeordnet die Tonminerale als Phyllosilikate zusammengefaßt, bilden die dritte Gruppe. Die vierte Gruppe wird von den Karbonaten zusammengesetzt. Eine weitere wichtige Gruppe, die nicht unmittelbar aus der Tabelle hervorgeht, ist die der detritischen Gesteinsbruchstücke; denn die Minerale können als freie Minerale, z.T. aber auch in Gesteinsbruchstücken auftreten. Diese Gruppe ist nun im Gegensatz zu den obigen sehr inhomogen zusammengesetzt. Sie kann, wie aus der Bezeichnung ersichtlich ist, alle auf der Erdoberfläche vorkommenden Gesteine enthalten. In dieser Form ist sie daher schwerlich als Kriterium für eine Sandsteinklassifikation zu verwenden. Man kann aber nicht umhin, diese Gruppe, die in bestimmten Sandsteintypen bis über 50 % ansteigen kann, zu berücksichtigen. Rein erfahrungsmäßig zeigt sich, daß sie vorwiegend aus den Bruchstücken Quarz-Feldspat-Glimmer (bzw. -Chlorit)-haltiger Gesteine besteht, während Karbonatgesteine als Bruchstücke relativ selten sind. In ihre mineralischen Einzelbestandteile zerlegt, läßt sie sich ohne weiteres auf die vier

Komponenten Quarz, Feldspäte, Phyllosilikate und Karbonate zurückführen. Diese für genetische Fragen als „Gesteinsbruchstücke“ sicher wichtige Gruppe sollte deshalb besser in ihre Hauptbestandteile zerlegt werden, die zu den übrigen freien Mineralen zu schlagen sind.

Leider fehlen bei den bisherigen Sandsteinanalysen quantitative Angaben über die Zusammensetzung der Gesteinsbruchstücke, bestenfalls findet man Hinweise über die Gesteinsart, nicht aber über deren internen Mineralbestand. Diese Eigenschaft muß jedoch unbedingt bei der Untersuchung berücksichtigt werden, denn nur so erhält man ein vollständiges Bild der stofflich-quantitativen Zusammensetzung eines Sandsteines.

Eine nichtgenetische und kompositionell-deskriptive Sandsteinklassifikation hat aus diesem Grunde auf der Basis der vier Hauptkomponenten und unter Vernachlässigung der Akzessorien und anderer sporadisch auftretender Nebengemengteile zu erfolgen. Die Parameter Q (Quarz), F (Feldspäte), P (Phyllosilikate) und k (Karbonate) sind die vier Veränderlichen des Systems, für dessen graphische Darstellung das Konzentrationstetraeder erforderlich ist. Diese schlecht überschaubaren räumlichen Verhältnisse lassen sich umgehen, wenn man sich aus dem Tetraeder bestimmte Niveaus für k herausgeschnitten denkt und die Analysenpunkte auf die betreffende Tetraederfläche Q—F—P projiziert.

In Anlehnung an das Grunddiagramm Sand-Ton-Karbonat nach FÜCHTBAUER 1959, werden für k folgende Projektionsniveaus gewählt:

k = 0—10 Projektion bei k = 0 (karbonatfrei bis -arm)

k = 10—25 Projektion bei k = 10 (karbonatisch)

k = 25—50 Projektion bei k = 25 (karbonatreich)

k > 50 Projektion bei k = 50 (Karbonatgestein)

(Karbonat steht hier an Stelle von Kalzit, Dolomit, Ankerit etc.)

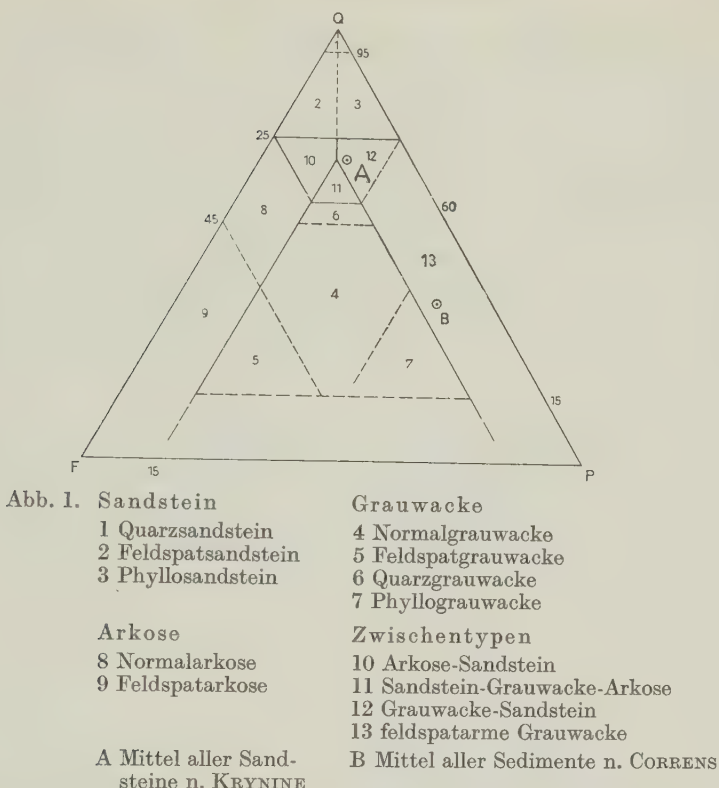
Im Folgenden sollen nur k-Intervalle von 0—10 betrachtet werden, da nach Tab. 1 der Mittelwert für k 5.3 % beträgt. Als Erweiterung der Klassifikation wird noch ein „Gesteinsquotient“ g eingeführt, der sich aus dem Verhältnis von Gesamtmineralen zu Gesteinsbruchstücken ergibt. Durch gleiche Verhältnisse lassen sich auch andere Gehalte ausdrücken.

Zur Veranschaulichung der vorgeschlagenen Klassifikation konnten nur Modalanalysen verwendet werden, die Angaben über die Zusammensetzung der Gesteinsbruchstücke enthielten bzw. bei denen die Zusammensetzung noch nachträglich errechnet und mit der chemischen Analyse ( $\pm$ ) kontrolliert werden konnte. Etwa 30 eigene und ca. 200 Analysen aus der Literatur (meist schon Mittelwerte darstellend), die obige Bedingungen erfüllen, wurden auf Q—F—P umgerechnet und dienen als vorläufige Grundlage des Klassifikationsschemas. Die Werte wurden in das Q—F—P-Dreieck eingetragen und ihre Häufigkeit statistisch erfaßt. Obwohl ich ausdrücklich betone, daß das vorliegende Analysenmaterial keinen repräsentativen Querschnitt darstellt, lassen sich doch bestimmte Häufungsgebiete feststellen und vorläufig abgrenzen. So vor allem in Q-nahen und zentralen Teilen des Q—F—P-Dreiecks, daneben etwas diffuser in den randnahen Q—F-Partien. Dieses sind alles Gebiete, die die Projektionspunkte typischer Sandsteine, klassischer Grauwacken und Arkosen enthalten. Ihnen soll im Folgenden unsere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

1. Sandstein. Die häufigste Zusammensetzung der Sandsteine dürfte in der seltensten Zahl der Fälle nur aus reinem Material der Quarzgruppe bestehen. Bereits ältere Autoren (MOHS, WALCHER, HALDINGER) weisen auf die fast immer als charakteristische Übergemengteile vorhandenen Feldspäte, Glimmerminerale und Gesteinsbruchstücke hin. Meist sind auch einige Prozent Feldspat sowie Glimmer vorhanden, zu denen als Zwischenmittel Karbonat oder „tonige Substanz“ (Serizit, Chlorit, Tonminerale) in wechselnden Mengen tritt. Die oberste Grenze ergibt sich aus der vorläufigen Besetzungsdichte zu etwa 25 %. Als Subtypen werden Quarzsandstein, Feldspatsandstein und Phyllosandstein (Phyllo steht an Stelle von Chlorit, Tonminerale, Glimmer etc.) vorgeschlagen.

2. Grauwacke. Wohl kaum ein Gestein hat in der sedimentpetrographischen Nomenklatur einen derartigen Wirrwarr hervorgerufen wie Grauwacke, von der meines Wissens 14 quantitative und eine große Zahl qualitativer Definitionen existieren. Es ist





deshalb nicht verwunderlich, wenn in neuerer Zeit wieder die alte Forderung NAUMANN's erhoben wird, die Bezeichnung Grauwacke überhaupt fallen zu lassen. Dem steht aber entgegen, daß Grauwacke einer der meist verbreiteten Sandsteintypen ist und seit wenigstens 200 Jahren zum Begriffsinventar der Geologie und Petrographie gehört, auch wenn sie nicht exakt definiert werden konnte. Heute sind wir aber auf Grund eingehender Studien der „locus-typicus-Gesteine“ des Harzes in der Lage, eine exakte Definition dieser alten Bezeichnung geben zu können.

Der aus 91 Proben berechnete Mittelwert der Harzer Grauwacke ist  $Q_{44}F_{35}P_{21}$  (bei  $k_2$  und  $g = 3,4$  (15—1,3)). Dieser Wert weicht nur unerheblich von der Stelle der größten Häufigkeit der Harzer Grauwacken bei  $Q_{40}F_{35}P_{25}$  ab. Sandsteine, die diese Mineralzusammensetzung aufweisen, sollten deshalb als Grauwacken bezeichnet werden, ohne daß noch sekundäre Gefügeeigenschaften (wie z. B. die sog. Matrix der US-Literatur) oder die Herkunft der detritischen Komponenten zu berücksichtigen sind. Den Begriff Grauwacke aber durch USAmerit ersetzen zu wollen, wie das BOSWELL allen Ernstes vorschlägt, ist genauso unsinnig, als wenn wir dafür in Deutschland Harzit oder Germanit sagen würden.

Das Grauwackenfeld ist nach den vorläufigen Besetzungsdichten abzugrenzen, wobei als Subtypen zu unterscheiden wären: Normalgrauwacke (normale mittelkörnige Harzer Grauwacke), Quarzgrauwacke (meist grobe Oberharzer Kulmgrauwacke), Feldspatgrauwacke (feldspatische Grauwacken von Scharzfeld, s. HELMBOLD), Phyllograuwacke (Grauwackenschiefer = Grauwackentonschiefer HARDER's bzw. Grauwackentonsteine FÜCHTBAUER's, die als feinkörnigere Partien zwischen den größeren liegen und schon teilweise Tonschiefercharakter aufweisen). Die randnahen F—P-Partien dürften zu Gesteinen überleiten, wie sie von EDWARDS aus Neuseeland beschrieben wurden.

3. Arkose. Mit Arkose ist von BRONGIART 1826 ein Sandsteintyp bezeichnet worden, der aus Quarz und Feldspat neben Glimmer besteht. Derartige Gesteine sind zuerst aus der Auvergne und aus Burgund von BRONGIART qualitativ beschrieben worden, wobei er drei Varietäten unterscheidet:

Gemeine Arkose (Quarz überwiegt vor Feldspat, Glimmer ist nur gering vertreten), feine Arkose (wie Gemeine A., nur feinkörniger) und granitartige Arkose (Feldspat überwiegt vor Quarz und Glimmer). Zwei Arkosen aus der Auvergne, eine quarzreiche und eine feldspatreiche, zeigen  $Q_{55}F_{37}P_8$  und  $Q_{38}F_{58}P_4$  und liegen in den beiden Schwerpunkten des Arkosefeldes. Die quarzreiche bzw. gemeine Arkose im Normalarkosefeld, die feldspatreiche bzw. granitartige Arkose im Feldspatarkosefeld.

4. Zwischentypen. Zwischen den Feldern der Hauptgruppen liegen Zwischentypen. Um diese Übergänge anzuzeigen, wird das Feld zwischen Arkose und Sandstein als Arkose-Sandstein, das Gebiet, um das Arkose, Sandstein und Grauwacke liegen, dementsprechend als Arkose-Grauwacke-Sandstein bezeichnet. Auf der Q—P-Seite liegen Übergangsgesteine zwischen Grauwacke und Sandstein: Grauwackesandstein oder, wenn sie P-reicher sind, sind sie vielleicht besser zur Grauwacke zu zählen und als feldspatarne Grauwacke zu bezeichnen.

Im vorhergehenden wurde versucht, auf der Basis rein kompositioneller Daten eine einfache Klassifikation aufzubauen, die die alten Bezeichnungen der „locus-typicus-Gesteine“ exakt zu definieren versucht. Die daraus abgeleiteten Bezeichnungen müßten nun durch einfache und klare Beschreibungen des Gefüges erweitert werden (siehe FÜCHTBAUER). Wenn außerdem noch die Herkunft des Materials interessiert und man in der Lage ist, die alten Ursprungsgesteine aus dem Detritus quantitativ abzuleiten, so sollte ein weiteres Konzentrationsdreieck mit den Polen magmatischer, sedimentärer und metamorpher Herkunft als allgemeinste Form verwendet werden.

Eine eingehende Diskussion der oben vorgetragenen Probleme ist einer späteren Arbeit vorbehalten.

Diskussionsbemerkungen: VON ENGELHARDT, CORRENS.

#### GERMAN MÜLLER (Tübingen): Die Quarzföhrung der rezenten Sedimente im Golf von Neapel.

Die sich hauptsächlich aus den trachytischen bis leucitaphritischen Tuffen der Vulkanprovinzen Ischia — Phleggräische Felder —, Vesuv ableitenden rezenten Sedimente des Golfes von Neapel zeichnen sich durch einen wesentlichen Quarzgehalt (max. 13,1 %) aus. Der höchste Anteil tritt in der Fraktion 20 — 2  $\mu$  der Sedimente auf und ist an die stark zersetzten glasigen Tuff-Fragmente gebunden, die neben Quarz Kaolinit, Illit und Analcim enthalten.

Mit Sicherheit kann angenommen werden, daß der Haupt-Quarzanteil bei der Umwandlung der Glassubstanz der Tuffe durch halmyrolytische Vorgänge zusammen mit den Tonmineralien und Analcim im Sediment selbst neugebildet und dort fixiert wurde.

In Sedimentschichten 0,5 m unterhalb des jetzigen Seebodens liegt der Quarzanteil bei ähnlicher Korngröße und Zusammensetzung des Sediments stets niedriger als an der Oberfläche. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der teilweisen Auflösung des feinkörnigen Quarzes durch das Meerwasser über größere Zeiträume hinweg.

Im Ostteil des Golfes (Sorrent, Capri) auftretende hohe Quarzanteile (max. 23 %) sind an die Grobsandfraktion (0,2—2 mm) der Sedimente gebunden und entstammen den am Ufer anstehenden sandigen tertiären Flyschsedimenten sowie  $SiO_2$ -Anreicherungen in kretazischen Kalken und Dolomiten.

In den anstehenden Tuffen der Golfumrandung tritt Quarz z. T. ebenfalls in geringem Maße als Neubildung auf. In Bereichen sulfatarischer Tätigkeit (z. B. Solfatara, Ischia) enthalten die Tuffe bis zu 10 % Quarz, der bei der Alunitisierung der Tuffe entstanden sein muß. Durch marine Erosion können so ebenfalls beträchtliche Quarzmengen ins Meer gelangt sein. Eine ausführliche Darstellung erscheint in den „Beiträgen zur Mineralogie und Petrographie“.

Diskussionsbemerkungen: NOLL, CORRENS, MACKOWSKY.

G. ROSENTHAL (Würzburg): **Beitrag zur Bestimmung der Korngrößen von Tonen unter  $1\ \mu$  Äquivalentradius.**

Die Tone bestehen, wie bekannt, im wesentlichen aus Korngrößen unter  $1\ \mu$  r, die aus mineralogisch-wissenschaftlicher und technischer Sicht von eminenter Bedeutung sind. Bisherige Korngrößen-Analysenverfahren erlaubten nicht, Tone mit Teilchen unter  $1\ \mu$  r bezüglich ihrer Korngröße und Korngrößenverteilung zu untersuchen. Die analytische Ultrazentrifuge bietet eine Bestimmungsmöglichkeit für Korngrößen um  $0,1\ \mu$  r auf absorptionsanalytischem Wege und erlaubt, mittels der Philpot-Svensson-Schlieren-Optik Korngrößen unter  $0,1\ \mu$  r zu untersuchen. Es werden Korngrößenverteilungen von einigen Kaolinen und Montmorillonittonen mitgeteilt. Als kleinste Korngrößen für Montmorillonite ergeben sich  $10^{-2}$ — $10^{-3}\ \mu$  r.

Den mit der Ultrazentrifuge erhaltenen Ergebnissen werden Oberflächenbestimmungen nach der BET-Methode, elektronenmikroskopische Bilder, einige keramische Kennzahlen und eine Korngrößencharakteristik auf Grund einer Gefrieranalyse eines Ton-Wasser-Systems gegenübergestellt.

**Diskussionsbemerkungen:**

B. FICKE: Unsere Untersuchungen (gemeinsam mit Z. EICHLER) deuten darauf hin, daß nach röntgenographischem Befund schlecht kristallisierte kaolinitische Tone teilweise im elektronenoptischen Bild fast ausschließlich idiomorphen Kaolinit zeigen. Das scheint dem röntgenographischen Befund zu widersprechen. Wieweit kann auf Grund der vorgetragenen Versuche hierzu Stellung genommen werden?

Ferner: SERWATZKY, KATZSCHMANN, KRÄMER, VON ENGELHARDT.

DIETER JUNG (Saarbrücken): **Über Granat im Felsitporphyr von Schmelz/Saar.**

Im Felsitporphyr von Schmelz/Saar (rd. 25 km NNW von Saarbrücken, Meßtischblatt Lebach) kommen neben Biotit und unfrischem Feldspat dunkelrote Granate (mittlerer Durchmesser 1 mm) als Einsprenglinge vor. Daneben führt der Felsitporphyr noch Fremdeinschlüsse, bestehend aus mylonitischem bis quarzitischem Quarz und eckigen Brocken aus feinstkörnigem Biotit mit wenig Quarz und Feldspat.

Die Zusammensetzung des Granats ist  $\text{Alm}_{62}\text{Py}_{18}\text{Gross}_{17,5}\text{Spess}_{2,5}$ . Die Dichte ist rd. 4,0, die Lichtbrechung 1,8.  $a_0$  ist 11,58 Å. Als Einschlüsse in den Granaten wurden beobachtet: Apatit, Zirkon, Rutil und poikilitischer Quarz und Feldspat.

Die Herkunft der Granate aus den Fremdeinschlüssen des Felsitporphyrs scheint ausgeschlossen, da in einigen hundert untersuchten Einschlüssen nie Granat gefunden wurde. Die Granate sind entweder echte Bildungen aus der rhyolithischen Schmelze oder sie sind Aufschmelzungsrelikte, die die palingene Mobilisation überstanden haben. Vergleiche mit der Zusammensetzung von Granaten aus Magmatiten und Metamorphiten zeigen, daß der vorliegende Granat solchen aus Andesiten einerseits und aus Glimmerschiefern und Paragneisen andererseits ähnelt, daß er hingegen keinerlei Ähnlichkeit mit den bisher bekannten Granaten aus Rhyolithen aufweist.

Daraus wird der Schluß gezogen, daß es sich bei dem Granat im Felsitporphyr von Schmelz/Saar tatsächlich um ein Aufschmelzungsrelikt handelt. Er ist damit der erste beobachtete Hinweis für die Richtigkeit der schon mehrfach ausgesprochenen Hypothese, daß zumindest ein Teil der permischen Rhyolithe nicht primär-magmatischer Natur, sondern lithogener Herkunft ist.

**Diskussionsbemerkungen:**

G. HUCKENHOLZ: Nach welcher Methode ist die Granatzusammensetzung bestimmt worden?

Eine Bestimmung nach WINCHELL aus der Dichte, Lichtbrechung und Gitterkonstante liefert immer zwei Werte, so daß nur die chem. Analyse eindeutig ist.

KLAUS KEIL: Ein ganz ähnliches Gestein wurde Ende 1959 von B. JACOB und mir erstmalig auch im Rotliegenden des Thüringer Waldes nachgewiesen. Dieser felsitische, fluidal texturierte Quarzporphyr enthält massenweise sehr große Granate (Durchmesser  $> 1$ — $1,5\ \text{cm}$ !). Das Vorkommen wird z. Zt. untersucht.

Ferner: MATTHES.



**R. VILLWOCK (Bonn): Über eine Paragenese von Cattierit, Melnikowit-Pyrit und Baryt in der Tonlagerstätte Kärlich (Neuwieder Becken).**

Die Verbindung  $\text{CoS}_2$  ist als natürliche Bildung sehr selten. Erst im Jahre 1943 wurde sie von VAES auf einem Dolomitgang der Shinkolobwe-Mine (Kongo) als selbständiges Mineral gefunden und Cattierit genannt.

In der Tonlagerstätte Kärlich tritt der Cattierit als hydrische Bildung in einer dem Gelpyrit analogen Form auf, paragenetisch verknüpft mit Melnikowit-Pyrit (Gelpyrit) und Baryt. Diese Mineralgesellschaft, die sich in einer kohlgigen Toneinschaltung innerhalb tertiärer, vertonter Trachyttuffkomplexe gebildet hat, verdankt ihre Entstehung dem Zusammentreffen der folgenden Faktoren:

1. dem Vorhandensein glasreicher Trachyttuffe, die sich im Zustand beginnender Umbildung befanden, somit Co-, Fe- und Ba-Ionen lieferten und durch freigesetzte Alkaliionen das pH-Milieu steuerten;

2. der günstigen geologischen Position der kohlgigen Tonlage innerhalb des Kärlicher Sedimentationsbeckens und ihrer organismenreichen Zusammensetzung, die die Möglichkeit zur Entfaltung der Bakterien des Schwefelkreislaufes gaben, zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Produktion und damit zur Fällung von Sulfiden und Sulfat führten;

3. einem bestimmten physikalisch-chemischen Milieu innerhalb der Tonlage, das vor allem durch seine pH-Schwankungen im alkalischen Bereich zu einer fraktionierten Ausfällung der Co- und Fe-Disulfide und zur Verdrängung von Cattierit durch Pyrit Anlaß gab. (Anm.: Das Fehlen eines selbständigen Ni-Minerals läßt vermuten, daß der zur fraktionierten  $\text{NiS}_2$ -Fällung notwendige pH-Bereich nicht erreicht worden ist. Die vorhandenen Ni-Ionen wurden infolgedessen zum größten Teil in das Cattierit- und Pyritgitter eingebaut.)

Das  $\text{CoS}_2$  schlug sich vornehmlich an Pflanzenresten nieder und bildet feinkristalline, poröse Aggregatmassen, während das  $\text{FeS}_2$  vor allem Pollen oder Sporen vollständig vererzte. Daneben treten Cattierit-Kornverbände auf, die mit Melnikowit-Pyrit imprägniert sind. Sie zeigen ein Gefüge, aus dem sich entnehmen läßt, daß das  $\text{FeS}_2$  das Cattierit-Einzelkorn verdrängte, dann auch die zahlreichen Porenräume ausfüllte und die Aggregate zementierte.

Veröffentlichung: N. Jb. Miner. Abh. **95**, 3 (1961).

Diskussionsbemerkung: NOLL.

**A. SAN MIGUEL ARRIBAS (Barcelona/Spanien): A new interpretation on the genesis of porphyry granite dikes.**

The author describes black ultramylonite dike-likes and veinlets cutting the granite of the Costa Brava. All the graduations in the degree of crushing can be followed between the granite and black ultramylonites.

Cataclastic reddish rocks constituting „dike-likes“, or irregular masses with intrusive aspect are also described.

The effect of the cataclasis in these rocks is interesting because the granite is transformed gradually into a reddish cataclastic granite, syenitic-granite and finally into true syenites or monzonites.

Finally typical porphyry granite dikes, presenting reddish colour are described.

The study of their conditions of emplacement shows that the borders of all of them consist of a very fine-grained dark cataclastic rock. This dark cataclastic rock corresponds exactly with the ultramylonite black rock described before.

Geological and microscopic evidences lead to the conclusion that the porphyry dikes are the product of a strong granulation and recrystallization of coarse-grained granites in shearing stress zones.

Diskussionsbemerkung: JUNG.

H. G. SCHARBERT (Wien/Österreich): **Die „Julianeaab-Granite“ in Südgrönland.**

Der Vortragende arbeitete für Geological Survey of Greenland, Kopenhagen, in den Sommern 1958 und 1959 nördlich und nordwestlich des Ilimaussaq-Batholithen im Julianeaab-Distrikt in Südgrönland. Die aufgenommenen Gebiete bestehen zur Gänze aus „Julianeaab-Graniten“ (Name von USSING, Medd. om Grld. **38**, 1911), mit zahlreichen Gängen (auf die hier nicht eingegangen wird). Die vom Vortragenden und von anderen Kollegen (während des Vortrages namentlich genannt) kartierten Granitgebiete sind sehr inhomogen zusammengesetzt (Diorite, Granodiorite, Quarzdiorite, Granite, Aplite, Einschlüsse von Gneisen, Amphiboliten, Migmatiten). Altersfolgen konnten festgestellt werden. Im untersuchten Gebiet nehmen Granodiorite den größten Raum ein, während in anderen Gegenden diese stark zurücktreten und durch andere oben erwähnte Typen ersetzt werden. Die Felduntersuchungen und die Ergebnisse der mikroskopischen Analysen sprechen dafür, daß die Mehrzahl dieser Gesteine durch Granitisation entstanden ist.

Diskussionsbemerkung: MEHNERT.

F. SCHUMACHER (Bonn): **Stand und Aussichten der Uranprospektion in der Bundesrepublik.**

Die bisherige Uranprospektion hat zur Feststellung von 5 Uranlagerstätten geführt, deren Bauwürdigkeit bis jetzt jedoch in keinem Falle feststeht. Bei allen handelt es sich um Kleinvorkommen mit beschränkten Erzmengen und meist niedrigen Gehalten. Es werden das geologische Auftreten sowie die Mineralogie und Genesis folgender 5 Vorkommen behandelt:

1. Wittichen, Schwarzwald: Kobalt-Silbererzgänge vom erzgebirgischen Typus im Granit mit Pechblende als Nebenprodukt. Altes, nicht aufgeschlossenes Vorkommen mit unbekannten Vorräten.

2. Wölsendorf, Oberpfalz: Flußspatgänge im Granit mit untergeordnet Sulfiden, Eisenglanz und Pechblende. Letztere sitzt teils im schwarzen Stinkspat, teils am Salband im hornsteinartigen Quarz und im verquarzten Nebengestein. Derzeitige sichtbare Vorräte nach Buschendorf etwa 180 t Uran, durchschnittlicher Gehalt des uranführenden Haufwerkes etwa 0,2 % U.

3. Ellweiler, Rheinland: Uranführender zerklüfteter Felsitporphyr des Perms, dessen Klüftflächen mit Zeunerit, Kasolit u. a. Erzen bedeckt sind. Oberflächennahes, im Tagebau gewinnbares Vorkommen. Vorräte nach Angabe der Gewerkschaft Brunnhilde 60—80 t Uranoxyd, Gehalt des uranführenden Haufwerkes etwa 0,1 % Uranoxyd. Zur Zeit im Versuchsbetrieb mit einer von der Lurgi errichteten Versuchsanlage.

4. Weißensstadt, Fichtelgebirge: Tobernit führende Klüfte im Zinngranit, die im Bereiche von sulfidführenden Greisenzügen veredelt sind. Bergmännisch bis in eine Tiefe von 300 m aufgeschlossen, wo sie auskeilen. Auch der Zinngranit führt akzessorisch gut kristallisierten Uraninit. Vorräte nach Angabe der Maximilianshütte 60—75 t Uranoxyd, durchschnittlicher Gehalt etwa 750 g Uranoxyd je t Haufwerk. Wegen der niedrigen Gehalte und der hohen Kosten des Tiefbaubetriebes ist das Bergwerk zur Zeit nicht in Betrieb.

5. Tirschenreuth, Oberpfalz: Noch im Aufschluß. Bis jetzt sind einige 20 Fundstellen von Uranglimmern mit mindestens 500 g Uranoxyd je t Material, im einzelnen sehr wechselnden, lokal hohen Urangehalten bekannt, die auf die Zersatzdecke des Falkenberger Granitmassives beschränkt sind. Ihre Fortsetzung nach der Tiefe konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden.

Für alle 5 Lagerstätten ergibt sich ein Gesamtvorrat, der sich in der Größenordnung von ungefähr 400 t Uranoxyd bewegt. Davon entfällt der Hauptteil auf Wölsendorf.

Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint in der Zeitschrift „Die Atomwirtschaft“, Verlag Handelsblatt GmbH Düsseldorf, voraussichtlich im Märzheft 1961.

Diskussionsbemerkung: RAMDOHR.

E. WM. HEINRICH (Ann Arbor/USA): **Types of Nb-Ta-Deposits in the Western Hemisphere.**

In the western hemisphere there is represented a wide variety of niobium deposits, particularly in North America. Tantalum deposits are not only much rarer, but are represented by only a few geological types.

I. In ordinary igneous rocks. This occurrence is typified by the presence of accessory euxenite, disseminated in quartz monzonite of the Idaho batholith.

II. Pegmatites. Columbite and other complex Nb-Ta oxides are widely distributed in many pegmatite districts of the USA, Canada, and several South American countries, particularly Brazil. In most of these occurrences, niobium predominates greatly over tantalum. An exception is the Harding Mine in New Mexico, which has yielded noteworthy amounts of both high-tantalum microlite and tantalite. Similar occurrences presently being mined for these minerals as well as for cassiterite are the Sao João del Rei pegmatites, Minas Geraes, Brazil, which are kaolinized to great depths.

III. Niobium-bearing carbonatites are widespread in Eastern Canada, particularly in Ontario and in Brazil. In these deposits the chief niobium mineral is pyrochlore, which occurs in: (1) core carbonatites, (2) carbonatite dikes, (3) magmatic magnetite-apatite rock, and (4) fenites.

IV. Vein deposits of niobium minerals are represented by those in Ravally County, Montana, where columbite, fersmite, and other Nb species are found in rare earth-bearing carbonate veins.

V. Placer deposits. In the Petaca District, New Mexico, columbite is widely distributed in a series of placers derived from columbit-bearing pegmatites. In Idaho, there are several occurrences of „black sand“-type placers containing euxenite and similar species formed by the disintegration of Idaho batholithic rocks.

VI. Bauxite deposits. The Arkansas bauxites have not only a high titanium content, but also a marked enrichment in niobium, which appears to be associated with leucoxene.

Concentrations of niobium minerals are found associated with rocks of both alkaline and calc-alkaline composition, whereas deposits rich in tantalum are associated only with calc-alkaline rocks.

Diskussionsbemerkung: RAMDOHR.

ADOLF HELKE (Mainz): **Die Metallogenie der türkischen Chromerzlagerstätten, insbesondere der osttürkischen Chromitprovinz.**

Die Metallogenie betrachtet die endogene Lagerstättenbildung als eine Funktion der Krustentektonik. — Die Metallogenie der türkischen Chromerzlagerstätten wird an Hand von vier Fragen besprochen, die sich aus Meinungen ergeben, die von Bearbeitern dieser Lagerstätten geäußert worden sind. Diese Fragen überschneiden sich in mancher Hinsicht:

1. Sind die Muttergesteine der Chromerzlagerstätten, und damit diese Lagerstätten selbst, orogenen oder anorogenen Ursprungs?
2. Welches ist das Alter ihrer magmatischen Entstehung?
3. Welchem Zyklus im Sinne von H. STILLE gehören sie an?
4. Wann fand die orogenetische Anplatzstellung der Chromerzlagerstätten statt?

Die Stellungnahme des Verfassers zu diesen Fragen erfolgt hauptsächlich auf Grund mehrjähriger Erfahrung in dem 200 bis 300 km<sup>2</sup> großen Lagerstättengebiet, das als „osttürkische Chromitprovinz“ bezeichnet wurde (HELKE, 1939) und dessen Schwerpunkt in der Gegend von Guleman bei Ergani Maden liegt (HELKE, 1961).

zu 1. G. HESSLEITNER (1951/52) brachte die Frage nach der orogenen oder anorogenen Entstehung der Chromerzlagerstätten in die Diskussion ein. Die Stellungnahme des Verfassers macht ein Eingehen auf die Chromerzmonographie von THOMAS



P. THAYER (1956) erforderlich: THAYER unterteilte die Chromerzlagerstätten in zwei Hauptklassen,

- a) die Bushveld-Klasse und
- b) die California-Klasse.

Diese Klassen sind in erster Linie durch die Art des geologischen Auftretens gegeben: Lopolithe mit magmatischer Schichtung und über große Flächen hin beständigen Chromerzflözen kennzeichnen die Bushveld-Klasse, unregelmäßig gestaltete und unregelmäßig verteilte Chromerzkörper kennzeichnen die California-Klasse.

Die Lagerstätten der osttürkischen Chromitprovinz fügen sich in ihrer Mannigfaltigkeit offensichtlich in die California-Klasse im Sinne von Th. P. THAYER ein. Das über 100 km<sup>2</sup> große Gebiet von Künt, als das Muttergestein im weiteren Sinne der Lagerstätten des Sori Dağı (HELKE 1961), hat aber in seiner magmatischen Schichtung und in den Chromit-Rhythmiten seiner Basisnähe (= Chromerzlagerstätten des Sori Dağı) viel Anklänge an die Bushveld-Klasse. So drängt sich der Gedanke auf, daß das Gebiet von Künt und die anderen Gebiete basisch-ultrabasischer Gesteine, die HELKE (1961) beschrieb, Bruchstücke eines alten Lopolithen der Bushveld-Klasse sind. (Siehe zu Punkt 2.) In der Auffassung von G. HIESSLEITNER ist der Lopolith anorogen. Während des alpidischen Orogens wurde der alte Lopolith zerstört und in den jungen Gebirgsbau einbezogen, wie unter Punkt 4 näher angedeutet werden soll. Die Chromerzlagerstätten der osttürkischen Chromitprovinz sind also bzyklische Bildungen.

zu 2.) Viele Chromerzlagerstätten sind präcambrischen Alters: die des Bushveld, des Great Dyke und die anderen Lagerstätten Rhodesiens, Indiens, des Stillwater Komplexes, Montana, und die von Kemi, Finnland. Herzynisch sind die Lagerstätten des Urals, und, nach G. HIESSLEITNER (1951/52), die der Balkanhalbinsel und Anatoliens. Demgegenüber unterschied P. DE WIJKERSLOOTH (1942) in dem zuletzt genannten Raum eine nördliche und eine südliche „Chromerzprovinz alpiner Entstehung“, den beiden Faltensträngen des alpidischen Orogens in etwa entsprechend, und dazwischen eine „zentrale Chromerzprovinz varistischen Alters“. Nach P. DE WIJKERSLOOTH gehört die osttürkische Chromitprovinz der „südlichen Provinz alpiner Entstehung“ an. Diese Auffassung, die sich auf die magmatische Entstehung der Lagerstätten bezieht, ist falsch. Sie übersieht die tektonische Anplatzstellung der Serpentine (siehe zu Punkt 4).

Im Bereich der osttürkischen Chromitprovinz transgrediert das Maastricht über gabbroide Gesteine. Das fossilreiche Basiskonglomerat zieht sich am Südwestrand des Gebietes von Künt, also auf dem hangendnahen Teil des alten Lopolithen, auf 18 km Länge hin. Es ist deshalb so gut erhalten geblieben, weil die tektonische Überarbeitung des Raumes während des alpidischen Orogens viel mehr auf Kosten des Serpentin, d. h. des liegendnahen, ursprünglich peridotischen Teiles des Lopolithen ging. — Der Sori Dağı ist ein kleiner, von stärkerer Hydratisierung verschonter Rest des liegendnahen Dunits.

Der Muttermagmatit der Lagerstätten, der Lopolith, war also zu Beginn des Maastricht der Erosion ausgesetzt. Da er in großer Tiefe erstarrt sein muß (vgl. Punkt 3), ergibt sich in Hinblick auf die zur Erosion des Dachgebirges erforderlichen Zeit, daß dieser Lopolith, und damit auch die magmatische Lagerstättenbildung, entweder herzynisch ist, oder älter.

zu 3.) H. STILLE leitete seine Gliederung der geomagnetischen Vorgänge (initial — synorogen — subsequent — final) von den Normalverhältnissen der Orogene ab. Er studierte hierzu, worauf PAUL MICHOT (1956) hinwies, das epizonale Geschehen der Orogene. Zu den normalen Erscheinungen der Orogene gehören in der Epizone die Ophiolite, gehört die STEINMANN'sche Trinität, die in den Geosynklinalsedimenten weltweit verbreitet sind. Der alte Ausdruck Ophiolith und der STILLE'sche Begriff des initialen Magmatismus decken sich. Es handelt sich vorwiegend um vulkanische Gesteine.

Da die Chromerzlagerstätten und die Titaneisenerzlagerstätten als magmatische Ausscheidungen in den Lehrbüchern so nahe beieinander stehen, ist ein Vergleich ihrer Metallogenien wohl statthaft. Die Titaneisenerzlagerstätten und ihre anorthositischen Muttergesteine gehören — vielleicht mit Ausnahme der Uralvorkommen — dem katazonalen Grundgebirge des Präcambriums an. Im Bushveld, dem einzigen Magnatitkomplex, der beide Lagerstätten führt, sitzen die Chromerzlagerstätten mehr als 2000 m tiefer als die Titanerzflöze.

Die Frage 3 erscheint somit falsch gestellt. Insbesondere ist die von H. BORCHERT und P. DE WIJKERSLOOTH vertretene Ansicht abzulehnen, daß die Chromerzlagerstätten dem initialen Magmatismus im Sinne von H. STILLE angehören. Sie sind vielmehr Bildungen der Katazone in alten Orogenen.

zu 4.) Zu Beginn des alpidischen Orogens finden wir den Peridotit zum großen Teil serpentiniert vor. Die Serpentinisierung hat die Bedeutung einer Diaphthorese. Das nunmehr plastische Gestein, im Untergrund weit verbreitet, bestimmt den Baustil (Schuppentektonik!) des jungen Orogens in diesem Raume: zusammen mit den in ihm schwimmenden Chromititen wird der Serpentin auf tief eintauchenden Bewegungsflächen (Verschubbahnen) hochgepreßt (sog. „kalte Intrusionen“), gelegentlich mit hangendnahen, gabbroiden Teilen des alten Lopoliths, meist aber mit den Spiliten, Keratophyren und pelitischen Sedimenten der alpidischen Geosynklinale verschuppt. Das Transgressionskonglomerat auf dem Gabbro zeigt, daß der Lopolith im Maastricht noch dem Festland angehörte. Die Verzahnung mit den Geosynkinalgesteinen ist das Werk späterer Tektonik. Die wenig veränderten Geosynkinalsedimente und die zwischengeschalteten Vulkanite des initialen Magmatismus einerseits und der meist verschieferte Antigorit, Chromerzkörper führend oder nicht, Peridotit und Gabbro andererseits sind verschiedene Facies im Sinne der Facieslehre von P. ESKOLA.

So entwickeln sich während des alpidischen Orogens die von HELKE (1955) beschriebenen Chromerzlagerstätten vom Typus Kündikân als äußerst durchbewegte Chromitite im Antigoritserpentin. Daneben findet man auch weniger stark beanspruchte Typen, und in dem kompetenten Peridotit des Sori Dağı blieben anchimetamorphe Chromerzflöze erhalten (HELKE, 1961).

Die Allochthonie ist das Wesentliche an den Lagerstätten der osttürkischen Chromitprovinz, und die hier gewonnenen Ergebnisse sind wahrscheinlich auf die anderen Vorkommen Anatoliens übertragbar.

#### Schrifttum

- BORCHERT, H.: Der initiale Magmatismus und die zugehörigen Lagerstätten. — N. Jb. Miner., Abh. 91, (Festband SCHNEIDERHÖHN), Stuttgart 1957, 541—572.
- Die Chrom- und Kupfererzlagerstätten des initialen ophiolithischen Magmatismus in der Türkei. — Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınlarından (Veröff. Inst. f. Lagerstättenforsch. der Türkei), No. 102, Ankara 1958.
- Geosynklinale Lagerstätten, was dazu gehört und was nicht dazu gehört, sowie deren Beziehungen zu Geotektonik und Magmatismus. — Freiburger Forschungsh., Heft C 79, April 1960, 7—61.
- HEILIGMAN, H. A. u. MIKAMI, H. M.: Chromite. Industrial Minerals and Rocks, 3. Aufl., AIME, New York, 1960, 243—258.
- HELKE, A.: Die osttürkische Chromitprovinz. — XVII. Ber. Freiburger Geol. Ges., 1938, Freiberg i. Sa., 1939.
- Beobachtungen an türkischen Minerallagerstätten. — N. Jb. Miner., Abh. 88, 55—224, Stuttgart 1955.
- Beitrag zur Kenntnis der Chromerzlagerstätten des Sori Dağı in der Türkei. — N. Jb. Miner., Abh. 96, 48—78, Stuttgart 1961.
- HESS, H. H.: Stillwater igneous complex — a quantitative mineralogical study. — Geol. Soc. America, Mem. 80, 1960.
- HIESSLEITNER, G.: Serpentin- und Chromerzgeologie der Balkanhalbinsel und eines Teiles von Kleinasien. — Jb. Geol. Bund. Anst., Sonderbd. 1, Wien 1951/52.
- JONES, W. R., PEOPLES, J. W. u. HOWLAND, A. L.: Igneous and tectonic structures of the Stillwater Complex, Montana. — U. S. Geol. Surv., Bulletin 1071—H, Washington, D. C., 1960.
- MICHOT, P.: La géologie des zones profondes de l'écorce terrestre. — Ann. Soc. Géol. Belgique, T. LXXX, S. B 19—B 59, Liège 1956.
- MILOVANOVIC, B. u. KARAMATA, St.: Über den Diapirismus serpentinischer Massen. — Internat. Geol. Congr., XXI. Session, Norden 1960, Part XVIII, Structure of the Earth's Crust and Deformation of Rocks, S. 409—417, Copenhagen 1960.
- PETRASCHECK, W. E.: Zur Geologie der chromführenden Ophiolithe der Osttürkei. — Bull. Miner. Res. and Explor. Inst. of Turkey, Foreign. Ed., No. 50, Ankara 1958, 1—14.
- Intrusiver und extrusiver Peridotitmagmatismus im alpinotypen Bereich. — Geol. Rdsch. 48, 1959, 205—217.

- DE ROEVER, W. P.: Sind die alpinotypen Peridotitmassen vielleicht tektonisch verfrachtete Bruchstücke der Peridotitschale? — Geol. Rdsch. **46**, 137—146, Stuttgart 1957.
- STILLE, H.: Zur Frage der Herkunft der Magmen. — Abh. Preuß. Akad. Wiss. 1939, Math.-nat. Kl., Nr. 19, Berlin 1940.
- THAYER, TH. P.: Mineralogy and Geology of Chromium. In: Chromium, Vol. I, Chemistry of Chromium and its Compounds by MARVIN J. UDY, — Amer. Chem. Soc. Monogr. Ser., New York 1956, 14—52.
- DE WIJKERSLOOTH, P.: Die Chromerzprovinzen der Türkei und des Balkans und ihr Verhalten zur Großtektonik dieser Länder. — M. T. A. Mecmuası **7**, H. 1/26, 54—75, Ankara 1942.
- Die Metamorphose des anatolischen Chromerzes und ihre Abhängigkeit von den magmatischen Ereignissen. — Veröff. Inst. f. Lagerstättenforsch. d. Türkei, Ser. B, No. 10, Ankara 1946.

LJ. BARIĆ (Zagreb/Jugoslawien): **Ferro-Johannsenit und Bustamit aus dem Blei-Zink-Vorkommen Sasa in Mazedonien.** (Mit 2 Tabellen im Text.)

Östlich von Skopje, der Hauptstadt von Mazedonien, hebt sich an der bulgarisch-jugoslawischen Grenze das hohe Osogovo-Gebirge (mit seinen höchsten Gipfeln Sultan Tepe oder Carev Vrh 2085 m und Rujen 2252 m) empor. An südlichen Abhängen dieses Massives in der Gemarkung des Dorfes Sasa befinden sich zahlreiche größere oder kleinere Blei- und Zinkvorkommen, die schon von den Römern abgebaut wurden.

Die Vererzung ist hier an die Durchbrüche junger Dacite gebunden. Die Ausfällung der Erze geschah in schwarzen Quarz-Graphit-Glimmerschiefern, und zwar durch die mehr oder weniger vollständige Verdrängung der in ihnen enthaltenen zahlreichen kleinen oder großen linsenförmigen Einlagerungen von Marmor oder Cipollin.

Bei höheren Temperaturen sind hier auch kontaktpneumatolitische Minerale, wie zum Beispiel Bustamit und Ferro-Johannsenit, entstanden, so daß die Erzlagerstätte Sasa eine kontaktpneumatolitisch-hydrothermale Übergangslagerstätte ist. Für beide Minerale, die jetzt zum ersten Male in Jugoslawien und im Südosten gefunden sind, ergab mir die Bestimmung der optischen Eigenschaften folgendes:

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	2 V	Dispersion des opt. Achsenwinkels	$c \wedge Z$
Bustamit Svinja reka Sasa	1,675	1,688	1,690	—35° bis —40°	$r < v$	
Ferro-Johannsenit Kozja reka Sasa	17,08	1,718	1,737	69	$r > v$	51½°

Chemische Analysen des reinsten Materials ergaben folgende Zusammensetzung.

	Bustamit Analytiker Lj. Barić	Ferro-Johannsenit Analytiker Lj. Golub
SiO <sub>2</sub>	47,24	48,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,78	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73	0,32
FeO	—	10,58
MnO	28,20	15,69
CaO	22,79	22,65
MgO	Spuren	1,47
K <sub>2</sub> O	—	0,09
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,12	—
H <sub>2</sub> O <sup>−</sup>	0,05	0,05
	99,91	99,84

MnSiO <sub>3</sub>	49,5 % Mol	CaMn [SiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	55 % Mol
CaSiO <sub>3</sub>	50,5 % Mol	CaFe [SiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	36 % Mol
		CaMg [SiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	9 % Mol



Es wurden auch sehr schöne Pseudomorphosen des Psilomelans nach Ferro-Johannsenit gefunden.

Es gibt in Jugoslawien sehr viele Blei-Zinklagerstätten, die an die jungtertiären Ergüsse von Andesiten und Daciten gebunden sind. Auch stofflich sind viele unter ihnen weitgehend einheitlich. Es erscheint deswegen plausibel die Annahme, daß die aufdringenden Lösungen, welche das Material für ihre Bildung mitgebracht haben, das Blei und Zink in ungefähr gleichem Verhältnis enthielten. Tatsächlich schwankt aber das Verhältnis Pb : Zn in diesen Blei-Zinkvorkommen in ziemlich weiten Grenzen. Das ist aus der Tabelle, die ich für die Lagerstätten Zletovo, Trepča, Sasa und Srebrenica gebe, klar ersichtlich. Die Werte schwanken von 31 bis 0,64. Diese Unterschiede (Tab. 1) sind leicht durch den Einfluß der während der Erzausscheidung wirkenden Oxydationsprozesse zu erklären.

Tabelle 1

	Fundort	Durchschnittlicher Gehalt		Der in Kolonnen 2 und 3 angeführte Gehalt ist festgestellt an	Verhältnis Pb:Zn	Baryt
		Pb %	Zn %			
	1	2	3	4	5	6
1.	Zletovo 1930	12,7	2,9	413 500 Tonnen des bewiesenen und wahrscheinlichen Erzes	4,38	reichlich
	Zletovo Gang Nr. 1 1928—1935	11,6	1,6	884 751 Tonnen des vollständig und teilweise bewiesenen Erzes	7,25	
2.	Trepča 1958	6,77	4,18	A-Reserven	1,62	selten
	Trepča 1958 Abbau 90	9,3	0,3	A-Reserven	31	reichlich in bis 7 cm großen Kristallen
3.	Sasa	5,0	5,0	B- und C-Reserven	1	außerordentlich selten
4.	Srebrenica 31. XII. 1959	4,48	7,00	A-, B- und C-Reserven	0,64	bisher nicht gefunden

Die Erzlösungen brachten auch größere Mengen Barium mit, allem Anscheine nach in der Form seiner leicht löslichen Verbindungen, wie zum Beispiel  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaS}$  und  $\text{Ba}(\text{SH})_2$ . Unter den herrschenden reduktiven Bedingungen werden sich Blei und Zink als Sulfide (Galenit und Sphalerit) ungefähr in jenem Verhältnis ausscheiden, in welchem sie in den Erzlösungen enthalten waren. Barium bleibt in Form seiner eben erwähnten leicht löslichen Verbindungen in den Lösungen; dadurch wird seine sehr große Migrationsfähigkeit bedingt, und es kann leicht weggebracht sein.

Die Ausfällung wird sich anders gestalten, wenn sie unter den betonten Oxydationsbedingungen erfolgt. Das wird der Fall sein, wenn die Erzlösungen bis in die Nähe der Tagesoberfläche aufkommen und sich möglicherweise mit dem zirkulierenden Grundwasser mischen. Aus zweiwertigen Sulfid- und einwertigen Hydrosulfidanionen entstehen unter diesen Umständen die Sulfatanionen, welche mit Ba-Kationen schwerlöslichen  $\text{BaSO}_4$  bilden, welcher ausgeschieden wird. Gegen die Anreicherung des Sauerstoffs ist aber der Sphalerit nicht so beständig wie der Galenit. Zinkkationen

bilden unter diesen Umständen leicht lösliches Zinksulfat, welches von den zirkulierenden Wässern weggebracht wird.

Wir können also sagen: je stärker die Oxydation während der Ausfällung, um so weitgehender wird der Zink weggebracht und um so reichlicher wird der Baryt ausgeschieden. Das ursprüngliche Verhältnis Pb : Zn ändert sich zugunsten des Bleis und der Gehalt des Baryts wird in diesen Fällen höher.

In der Tabelle, in welcher die Angaben für die Gruben Dobrovo (Zletovo), Trepča, Sasa und Srebrenica eingetragen sind, kommt das klar zum Vorschein.

In der folgenden Tabelle (Tab. 2) gebe ich das Verhältnis Pb : Zn auch für die Lagerstätten Vojetin, Lece, Ajvalija und Novo Brdo, die alle ebenfalls an die Durchbrüche junger Andesit-Dacitgesteine gebunden sind, an. Nur für die Lagerstätte Vojetin ist das Verhältnis Pb : Zn größer als 1 (1,41). Für alle übrigen Lagerstätten beträgt es ungefähr nur 0,5. Baryt ist nach bisherigen Beobachtungen in diesen Lagerstätten nur anfangs in oberen Horizonten, und dann nur äußerst spärlich festgestellt worden. Jetzt wird er hier nicht mehr gefunden.

Wir können ja aus den in beiden Tabellen enthaltenen Angaben vielleicht den Schluß ziehen, daß ursprünglich für tertiäre Blei-Zinklagerstätten in Jugoslawien in aufdringenden Lösungen der Gehalt des Zinkes ungefähr zweimal so hoch war wie der Gehalt des Bleis.

Oder ist vielleicht zur Zeit dieser Schluß noch zu verfrüht ?

Tabelle 2

	Fundort	Durchschnittlicher Gehalt		Der in Kolonnen 2 und 3 angeführte Gehalt ist festgestellt an	Verhältnis Pb : Zn	Baryt
		Pb %	Zn %			
	1	2	3	4	5	6
1.	Vojetin 1938	9,2	6,5	750 000 Tonnen	1,41	Früher wurde der Baryt in obersten Horizonten äußerst selten in minimalen Mengen gefunden. Jetzt kommt er überhaupt nicht mehr vor.
2.	Lece Erzrevier 1	3,7	7,6	40 000 Tonnen	0,49	
	Lece Erzrevier 2	3,2	6,1	300 000 Tonnen	0,52	
	Lece Erzrevier 3	1,4	3,5		0,40	
3.	Ajvalija	7—8	15		0,47-0,53	
4.	Novo Brdo	5,2	11,1	ca. 300 000 Tonnen	0,47	

#### E. SEELIGER (Berlin): Paragenetische Untersuchungen an C-Erzen (Weicherzen) von Conakry, Guinea.

Conakry, eine der größten lateritischen Verwitterungslagerstätten des Eisens auf der Erde (8 Mrd. t Vorräte), zeigt in seinem Profil eine sehr deutliche Zweiteilung. Es ist üblich, den oberen, etwa 10 m im Durchschnitt mächtigen, aus hartem Brauneisenerz bestehenden Lagerstättenteil als A-Erzlager zu bezeichnen. Dieses ruht auf dem sogenannten Weicherz (oder C-Erz), das mit einer dem A-Erz gegenüber mehrfachen Mächtigkeit den unteren Teil der Lagerstätte einnimmt. Das C-Erz ist extrem feinkörnig (etwa 60 % des Erzes besitzen Korndurchmesser von unter  $5\mu$ ) und es fehlt jeglicher Kornverband. C-Erz ist deshalb in trockenem Zustand locker und feinpulverig.

Die Grenze zwischen A- und C-Erzlager fällt mit dem jahreszeitlich tiefsten Stand des Grundwasserspiegels zusammen. Dieser wiederum schwankt infolge des für Conakry typischen tropischen Wechselklimas um etwa 10 m und hat gegen Ende der jährlichen Trockenzeit, im Mai, seinen tiefsten, im September, gegen Ende der Regenzeit, seinen höchsten Stand. Kurz vor Ende der Trockenzeit sinkt der Grundwasserstand besonders langsam, so daß im Bereich von 1 m oder wenig mehr ein Teil des Harterzes fast das ganze Jahr hindurch unter dem Grundwasserspiegel liegt. Diese Partien bilden die Grenze zwischen A-Erz und C-Erzlager und es wird dadurch verständlich, daß es in diesem Bereich zwischen Harterzen und Weicherzen Übergänge gibt, die mit mehr oder weniger großer Berechtigung als B-Erze bezeichnet worden sind. Untergrund der Lagerstätte ist ein Dunitmassiv, in welchem, wie neuerdings bekanntgeworden ist, auch wehrlitische Gesteinstypen vorkommen. Die Grenze zwischen C-Erzlager und Basisgestein ist scharf, und schon einige Dezimeter im Liegenden des C-Erzes ist das Basisgestein frisch, wenn auch teilserpentinisiert und zeigt keine oder kaum Spuren einer Vereisung. Eine solche aber soll nach M. BONIFAS<sup>1)</sup> isovolumetrisch eingetreten sein, d. h., daß eine lit par lit-Umbildung des Dunites von seiner Oberfläche her in Erze von C-erzartigem Charakter stattgefunden haben soll, die oberflächennah, so meint BONIFAS, dann nachträglich durch deszendente Zufuhren von FeOOH verfestigt worden wären. Es wurden vom Verf. ca. 400 Anschliffe und Dünnschliffe von Erzen aus allen Lagerstättenteilen und von den Untergrundgesteinen mikroskopisch untersucht und die Ergebnisse in einem Gutachten fixiert, von dem hier nur kleine Teile mitgeteilt werden können.

In Anschliffen von Schwer- und Grobmineralkonzentraten aus dem C-Erz, die durch Abschlämmung des Feinkornanteiles gewonnen wurden, fielen überall mehr oder weniger hohe Anteile von Fremdmineralien auf, d. h. von Mineralien, die nicht in den Dunit hineingehören. Besonders häufig sind Quarz und Zirkon. Dieser ist in der Regel, jener meist deutlich abgerollt, immerhin finden sich mitunter auch flächenreiche Zirkonkriställchen, die in Tracht und Habitus denen aus kristallinen Schiefern entsprechen. Die gefundenen Quarze sind nicht etwa sekundäre Quarze, wie sie bei der Limonitisierung der dunitischen Gesteine mitunter entstehen, sondern sie enthalten in der Regel Rutilnadeln und sind typische Blauquarze. Seltener, aber immer noch häufig, ist Rutil in groben, zwillingslamellierten und stark gerollten Körnern, etwas seltener ist Ilmenit, noch seltener Zinnstein, Sillimanit, Gold, Platin und Diamant gefunden. Die drei letztgenannten allerdings nur in einer Sonderfazies des A-Erzes, die man als „Spinellfels“ bezeichnet und die in Wirklichkeit eine durch Nadeleisenerz fest verkittete Schwermineralseife ist.

Im Grobmineralanteil der C-Erzkonzentrate findet man mitunter vereisente Gesteinsfragmente mit hohem Zirkongehalt und Texturen, wie sie bei Gneisen auftreten, vor allem aber beobachtet man millimeter- bis zentimetergroße Stücke von A-Erz mit den typischen kolloidalen Strukturen. Das im A-Erz so häufige sekundäre, kolloidal struierte Nadeleisenerz tritt zurück, und es finden sich in den Konzentraten dafür angereichert feste, kolloidal struierte Manganmineralien, meist Psilomelan, seltener Pyrolusit, Chalkophanit und ein asbolanartiges Mineral. Auch kolloidal struierter Eisenglanz fehlt nicht. Alle diese Mineralien kommen gelegentlich und in gleicher Form im A-Erz, nicht aber in den Basisduniten vor, so daß der Verf. annehmen darf, daß das C-Erz keine in-situ-Umbildung der Basisgesteine darstellt, sondern nur als ein Umbildungsprodukt von A-Erz im Grundwasser aufzufassen sein kann. Da Grobanteile in den Konzentraten erst etwa 1 m oberhalb der Grenze zwischen C-Erz und Dunit vorkommen, ist für diesen engen Grenzbereich eine Direktumwandlung der Untergrundgesteine, aber keine isovolumetrische, zu vertreten.

In allen Schwermineralkonzentraten aus dem C-Erz und in vielen Anschliffen von Duniten aus dem Grenzgebiet zwischen Dunit und C-Erz ist awaruitisches Eisen, also Eisennickel, und Tieftemperatur- $\alpha$ -Eisen mit hohen Nickelgehalten in Mengen gefunden worden, die im Dunit verhältnismäßig klein, im Bereich des C-Erzes aber doch schon nennenswert hoch sind und bei 100–500 g/t liegen mögen. Die Verteilung des metallischen Eisens im Erzkörper ist sehr wechselhaft, sehr häufig sind Verknüpfungen mit eigentümlichen Spinellmineralien zu beobachten, die neben

<sup>1)</sup> BONIFAS, M.: Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique, Strasbourg 1959.



Cr und Al auch Ni enthalten. Farbeindruck und Reflexionsvermögen sowie Spektralanalysen weisen darauf hin, daß die Neubildung von metallischem Eisen in oder an solchen Ni-Alumochromiten eintritt. Es ist zwar möglich, aber unwahrscheinlich, daß echte Reduktionen, etwa durch Mitwirkung von Methan, im Bereich des C-Erzes vorkommen, aus der Verteilung des metallischen Fe und aus seiner Bindung an Chromspinelle ist indessen eher an kristallchemische Ursachen zu denken. Bei der hohen Dichte und der hohen Lichtbrechung der Spinellminerale ist es unwahrscheinlich, daß die Bindung im Gitter allein eine Ionenbindung ist. Möglicherweise liegen Chromoferrite vor, d. h. Spinelle, in denen das Cr zweiwertig auf den Positionen zweiwertiger Metalle im Spinellgitter verteilt ist. In diesem Falle würde bei einer Oxydation des Cr durch freiwerdenden naszierenden Wasserstoff die Reduktion des Fe-Anteiles im Spinell zu metallischem Fe verständlich werden.

Die Spinellminerale sind überhaupt in allen Lagerstättenteilen in vieler Hinsicht von großem Interesse. Sie sind im Bereich des A-Erzes hauptsächlich Träger des Chrom, doch zeigen sich schon hier, und in noch weit stärkerem Ausmaße im Bereich des C-Erzes, Entchromungserscheinungen an Chromspinellen, die in ganz verschiedenartigem Sinne verlaufen können. Einmal können Chromite mit einem Übergangsspinellglied unbekannter Art, das etwas gelblicher als Chromit reflektiert, in Magnetit verwandelt werden, der dann seinerseits wieder, allerdings nur sehr geringfügig, martitisiert sein kann. Ni-reiche Zonen in solchen umgewandelten Chromiten werden dagegen nicht in Eisenglanz umgebildet und bleiben frisch erhalten oder sind mitunter mit Neubildungen von metallischem Eisen verknüpft. Ein anderer Weg der Umwandlung des Chromites verläuft über Magnetit in Richtung auf Maghaemit. Ohne erkennbare Regelmäßigkeit findet man in manchen Bohrkernteilen Maghaemitisierungen häufig, in anderen fehlen sie. Ein dritter Weg der Umbildung der Chromite ist schließlich der der restlosen Zerstörung und Umbildung in Eisenglanz.

Aus all dem ist zu schließen, daß im Bereich des C-Erzes, d. h. im Bereich des Grundwassers, das Chrom, wahrscheinlich kolloidal, mobilisiert werden kann, und es ist lange bekannt, daß das gegenüber  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{FeOOH}$ -Hydrosol hydrophilere Hydrosol des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Schutzwirkung auf das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Hydrosol ausüben kann. Wieweit das im Bereich des Grundwassers häufige  $\text{SiO}_2$ -Hydrosol eine Rolle als Schutzkolloid für das Eisenoxydhydrosol spielt, ist nicht bekannt. Es ist jedenfalls mit Sicherheit zu sagen, daß das Redoxpotential im Bereich des C-Erzes sehr viel niedriger liegt als im Horizont der A-Erze. Die Häufigkeit von frischem oder geringfügig martitisiertem oder maghaemitisiertem Magnetit und das Vorkommen von metallischem Eisen weisen darauf hin, daß im tieferen Grundwasser von Conakry allgemein doch deutlich reduzierende Bedingungen herrschen. Das C-Erzlager stellt also ein Beispiel für eine Reduktionszone an einer Verwitterungslagerstätte des Eisens dar.

Aus dem Auftreten und der Häufigkeit von Fremdmineralien und von seifenartigen Anreicherungen feinklastischer Schwermineralkomponenten sowie der Häufigkeit stark abgerollter grober Fragmente von limonitisierten Duniten im Bereich des A-Erzes ist zu schließen, daß die Lagerstätte nicht isovolumetrisch durch Vereisung des Dunites entstanden ist, sondern daß ursprünglich ein riesenhafter Schuttkegel vorhanden gewesen sein muß, der relativ viel fremdes Gesteinsmaterial aus dem Hinterland mitbeinhaltet hat.

Diskussionsbemerkung: KUBACH

#### G. REHWALD (Bad Ems): Automatische Herstellung von Erzanschliffen.

Es wird eine neue Zusatzeinrichtung zur Schleif- und Poliermaschine nach Rehwald beschrieben, die es gestattet, Anschliffe höchster Güte ohne Bedienung und ohne Beaufsichtigung der Maschine herzustellen. Es ist nur noch erforderlich, die Schliffe von Zeit zu Zeit zur Kontrolle des Fortschritts des Polierprozesses herunterzunehmen. Die erzielten Ergebnisse werden durch Dias belegt.

Diskussionsbemerkung: B. KRANZ

KARL HANS WEDEPOHL (Göttingen): **Geochemische und petrographische Untersuchungen an einigen jungen Eruptivgesteinen Nordwestdeutschlands.** (Mit 2 Abbildungen auf 1 Beilage und 3 Tabellen im Text.)

Die vorliegenden Untersuchungen befassen sich mit tertiären und posttertiären Eruptivgesteinen aus dem südlichen Niedersachsen, Nordhessen, dem Westerwald und dem Gebiet um den Laacher See. Da von diesen Gesteinen aus den zuerst genannten Gebieten während der letzten 50 Jahre nur recht wenige petrographisch bearbeitet worden sind, bedarf es neben geologischen Bestandsaufnahmen zahlreicher neuer Analysen. Als Objekte für geochemische Untersuchungen kommen nur in ihrem geologischen Verband und in ihrer modalen Zusammensetzung bekannte Gesteine in Frage. Erfreulicherweise sind vom Hessischen Landesamt für Bodenforschung neben der geologischen Neuaufnahme auch petrographische Bearbeitungen einschließlich chemischer Analysen im größeren Umfang begonnen worden. Davon liegt jetzt das Blatt Kassel-West vor (HENTSCHEL, PFEFFER, 1958, 1959). Von zahlreichen Basaltvorkommen, vor allem aus dem südlichen Niedersachsen, stehen eigene, noch unveröffentlichte chemische Analysen und Bestimmungen der modalen Zusammensetzung der Gesteine zur Verfügung. Dasselbe gilt für die trachytisch-phonolithischen Gesteine des Westerwaldes, die zwar von W. AHRENS vor dem Kriege bearbeitet, dessen Ergebnisse aber noch nicht veröffentlicht wurden. Die Basalte des Westerwaldes sind aus 15 Vorkommen von HENTSCHEL und PFEFFER (1954) analysiert worden. Die umfangreichsten geologischen und petrographischen Bearbeitungen stehen für das Gebiet um den Laacher See zur Verfügung. Neue Vollanalysen sind hier von einigen Tephriten der dortigen Lavaströme angefertigt worden. Die verschiedenen Gesteinstypen aus den genannten Gebieten wurden z. T. in mehreren Beispielen auf 18 Spurenelemente analysiert, um für die geochemische Diskussion genetischer Fragen eine große Zahl von verschiedenen Daten zu haben. Um feine Unterschiede, z. B. im Differentiationsverlauf, sichtbar zu machen, wurde bei den Spurenanalysen auf größtmögliche Genauigkeit Wert gelegt. Im allgemeinen liegt der mittlere Fehler der an anderer Stelle beschriebenen spektrochemischen und chemischen Methoden (z. B. WEDEPOHL 1959, 1960, 1961) bei 10 %. — Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen und es kann hier nur über Teilergebnisse berichtet werden.

Das Ziel dieser und der folgenden Arbeiten ist a) ein Beitrag zur Aufklärung der räumlichen und zeitlichen Entwicklung des Vulkanismus und seiner Produkte in dem genannten Gebiet und ein Vergleich der hier entstandenen magmatischen Gesteine mit vulkanischen Förderungen an anderen Stellen der Erde. b) Eingeschlossen ist die Suche nach geochemischen Kriterien für die Magmenentwicklung durch Differentiation und Assimilation und für den Fördermechanismus der verschiedenen Schmelzen.

Viele der vorliegenden spurenelementchemischen Daten zeigen Gesetzmäßigkeiten der Verteilung in Abhängigkeit von chemischen Hauptkomponenten oder von dem Anteil bestimmter Minerale am Gestein und ermöglichen kristallchemische Deutungen.

a) Zum Vergleich der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung von Gesteinen unseres Gebietes mit denen anderer Förderzentren, wie z. B. der pazifischen Inseln, stehen 30 in den letzten Jahren angefertigte Analysen zur Verfügung. Es hat sich herausgestellt, daß viele Bestimmungen der um die Jahrhundertwende analysierten Basalte dieses Gebietes unzuverlässig und für unsere Zwecke unbrauchbar sind. Für die erste Spalte der Tab. 1 wurden 15 von HENTSCHEL und PFEFFER (1954) veröffentlichte Analysen von Olivin-Feldspat-Basalten aus dem Westerwald mit 6 der entsprechenden Gesteine aus dem Habichtswald und seiner Umgebung (HENTSCHEL, PFEFFER 1958/1959) gemittelt. Spalte 2 enthält das Mittel von 7 ähnlichen Basalten aus dem südlichen Niedersachsen (z. T. unveröffentlicht) und Spalte 3 das Mittel von Spalte 1 und 2 im Verhältnis 1:1. Zum Vergleich dienen die von GREEN und POLDERVAART (1955) gemittelten Olivinbasalte von pazifischen Inseln nach LACROIX (63 Analysen, außerhalb Hawaii) und MACDONALD (53 Analysen Hawaii). Dieser Vergleich zeigt keine erheblichen Unterschiede. Bemerkenswert ist der mehr als 50 % höhere  $K_2O$ -Gehalt der bisher analysierten Basalte unserer benachbarten Vorkommen. Es ist noch zu überprüfen, ob diese Differenz auf die im letzten Jahrzehnt verbesserten Methoden der Alkalibestimmung zurückgeht.

Tabelle 1

15 Olivin-Feldspat-Basalte, Westerwald (HENTSCHEL, PFEFFER [1954])		7 Olivin-Feld- spat-Basalte, Südliches Nieder- sachsen (WEDEPOHL)		Mittel von Spalte 1 und 2 Verhältnis 1 : 1		Mittel: 116 Olivinbasalte von Pazifik- inseln nach LACROIX und MACDONALD in: GREEN und POLDERVAART (1955)	
SiO <sub>2</sub>	45,8 %	TiO <sub>2</sub>	48,3 %	FeO	47,1 %	CaO	46,6 %
TiO <sub>2</sub>	2,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	MnO	2,4	Na <sub>2</sub> O	2,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,3	MgO	13,1	K <sub>2</sub> O	14,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8	FeO	2,9	CaO	3,3	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3,7
FeO	7,6	MnO	7,2	Na <sub>2</sub> O	7,4	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	8,1
MnO	0,21	MgO	0,15	K <sub>2</sub> O	0,18	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17
MgO	9,7	CO <sub>2</sub>	10,2		9,9		7,8
CaO	10,2		7,7		9,0		10,7
Na <sub>2</sub> O	2,7		2,9		2,8		2,7
K <sub>2</sub> O	1,8		1,8		1,8		1,0
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,4		1,5		1,4		0,9
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,40		0,7		0,6		n. b.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,66		0,41		0,54		0,34
CO <sub>2</sub>	0,35		n. b.		0,35		n. b.

Die nächste Tabelle ermöglicht einen Vergleich in den Neben- oder Spurenbestandteilen, auf deren Analyse für diese Untersuchung besonderer Wert gelegt wurde. Bisher wurden in 10 Olivinbasalten unseres Gebietes die Gehalte an Li, S, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Ba und Pb bestimmt. Die Werte für Sulfid- und Gesamtschwefel verdanke ich Herrn RICKE (1960) und einen Teil der Chromanalysen Herrn FRÖHLICH (1959). Zum Vergleich wurden Spurenanalysen von 8 Olivinbasalten aus Hawaii und Polynesien (WAGER, MITCHELL [1953], KUNO, YAMASAKI u. a. [1957], NOCKOLDS, ALLEN [1954]) verwendet. Mehr Vergleichswerte aus regionalen Arbeiten stehen leider noch nicht zur Verfügung. Für einige Elemente ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden Vergleichsspalten. Zum Teil lassen sich diese mit Daten spezieller Arbeiten über die geochemische Verteilung eines Elementes aufklären. So wurden die Cr- und Cu-Gehalte der Olivinbasalte aus dem Gebiet des Pazifik wahrscheinlich systematisch zu niedrig bestimmt; für Chrom sind allerdings auch regional abnorme Gehalte möglich. Die Diskrepanz in den Vanadiumwerten konnte noch nicht geklärt werden.

Die Besprechung eines chemisch und petrologisch einheitlichen Fördergebietes sollte auch mit der Diskussion um die Existenz sogenannter Stamm-Magmen verbunden werden. Seit BAILEY (1924) im Mull-Memoir die Möglichkeit aufgezeigt hat, zwischen zwei basaltischen Stamm-Magmen unterscheiden zu können, ist über Notwendigkeit (s. z. B. DALY [1925]) und Kriterien der Unterscheidung (KENNEDY [1931/1933], TILLEY [1950]) viel gestritten worden. Die Zweckmäßigkeit, entweder ein tholeiitisches Basaltmagma oder ein Olivin-Alkalibasaltmagma als Ausgangsschmelze für bestimmte Gesteinsassoziationen anzunehmen, wird von der Mehrzahl der Petrographen heute nicht mehr angezweifelt. Kriterien der Unterscheidung und Hinweise auf die Genese zu finden, kann als zentrales Problem der Basaltpetrologie angesehen werden. In der Zeit bis zu TILLEYS [1950] zusammenfassender Darstellung und Diskussion sind die beiden Magmentypen von verschiedenen Autoren entweder voneinander abgeleitet worden oder als zeitlich und räumlich selbständig betrachtet worden. Das Vorherrschen des Olivin- und Alkali-ärmeren tholeiitischen Typs, der sich bis zu Quarz-führenden sauren Differentiaten entwickeln kann, ist in kontinentalen Plateauergüssen unverkennbar. Die untersuchten Gesteine unseres Gebietes gehören nach den bisher bekannten Kriterien (vor allem durch das Vorherrschen diopsidischer Pyroxene, die relativ hohen Alkaligehalte und die Begleitung durch Foid-reiche



Tab. 2. Olivinbasalte

in ppm	Hessen, Süd-Niedersachsen	spezielle Bearbeiter eines Elementes	Hawaii, Polynesien, westl. USA (WAGER, NOCKOLDS, KUNO u. a.)
Probenzahl	10		12
Li	13		12
P	1 760		1 480
S <sup>---</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	<sup>74</sup> / <sub>200</sub>		n. b.
Cl	180		n. b.
Ti	12 500		14 300
V	145		260
Cr	320	280 (FRÖHLICH [1960])	506
Mn	1 150		1 400
Co	39		41
Ni	188		184
Cu	67	75 (MORITA [1955])	192
Zn	64		n. b.
Ga	15		20
Rb	25		32
Sr	960	690 (TUREKIAN [1956])	1 120
Y	15		23
Zr	160	134 (DEGENHARDT [1956])	178
Ba	630		604
Pb	5	8 (WEDEPOHL [1956])	< 10

Basalte, sowie das Fehlen von normativem Quarzgehalt) eindeutig zu den Produkten des Olivin-Alkalibasalt-Stammes. Bis jetzt wurden spurechemische Daten noch nicht zur Unterscheidung dieser beiden Magmentypen und ihrer Gesteine herangezogen. Deshalb sind Werte von Gesteinen des tholeiitischen Typs aus der Literatur gesammelt (BELL [1953]: Columbia River-Gesteine; CORNWALL et al. [1957]: Keweenawan-Basalte usw.) und durch eigene Analysen an 9 Proben indischer Basalte der Dekkan-Ergüsse ergänzt worden. Eindeutige Unterschiede bestehen nach dieser begrenzten Zahl von Werten nur im Strontiumgehalt. Olivin-Alkalibasalte haben mit 690 ppm Sr einen um den Faktor 2 höheren Wert als die tholeiitischen Basalttypen: Columbia River-Basalte: 320 ppm Sr, Keweenawan-Basalte: 390 ppm Sr, Dekkan-Basalte: 240 ppm Sr, Basalte (73 Proben) verschiedener Gebiete (Turekian [1956]): 345 ppm Sr. Ein durchschnittlich höherer V- und Cu- und niedrigerer Cr-, Ni- und Rb-Gehalt der tholeiitischen Basalte ist möglich.

b) Mit der folgenden Tab. 3 soll das Verhalten von mehreren Spurenelementen im Verlauf von magmatischen Differentiationen analysiert werden. Die Werte der unteren Spalte stammen von 4 Trachytproben aus Vorkommen des westlichen Westerwaldes. Die Trachyte sind infolge ihrer niedrigen Gehalte an dunklen Mineralen gegenüber Olivinbasalten arm an den meisten der 18 Elemente, angereichert finden sich Rb, Ba und Pb (Alkalifeldspäte) aber auch Zr. Die zu Analysen verwandten

Tab. 3. Tertiäre und posttertiäre Ergußsteine NW-Deutschlands

in ppm	Li	S/SO <sub>4</sub>	Cl	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	Pb
Phonolithe		↑		↑			↑	↓	↓	↓			↑		↑	↑	~	↑
Foid-Basalte	16 ~	130/510 ↑	2200 ↑	14000 ↑	260 ↑	120 ↓	1300 ↑	35 ~	120 ↓	88 ~	61 ~	11 ~	140 ↓	1580 ↑	17 ~	260 ↑	1300 ↓	10 ~
Olivin-Feldspat-Basalte	13	74/200	180	12500	150	320	1150	39	190	67	64	15	25	960	15	160	630	8
Trachyte	~ 15	↑ ↑ 10/70	↑ ↑ 63	↑ ↑ 2200	↑ ↑ 16	↑ ↑ 1	~ 1200	↑ < 5	↑ 20	↑ 11	~ 75	~ 17	↓ 120	↑ 450	~ 20	↓ 540	↓ 1040	↓ 12

Foidbasalte stammen aus dem Habichtswald und seiner Umgebung und aus dem Laacher-See-Gebiet. Sie unterscheiden sich als Basanite, Tephrite und Nephelinite von den Olivin-Feldspatbasalten vor allem durch teilweisen oder völligen Ersatz der Feldspäte durch Nephelin. Die Verarmung an Cr und Ni gegenüber den zuletzt genannten Gesteinen ist auf die Beteiligung von Tephriten, also von Olivin-freien Gesteinen, zurückzuführen, die Anreicherungen von Rb und Ba auf die erhöhten K-Gehalte. Die einfachen Zusammenhänge zwischen Kalium- und Rubidiumgehalten von Gesteinen dieser Gebiete sind aus Abb. 1 zu entnehmen. Der Bariumgehalt scheint vom Kaliumgehalt in der Struktur von Feldspäten abzuhängen. Die am weitesten nach rechts unten abweichenden Gesteine sind Feldspat-arm oder -frei.

Die bedeutende relative Anreicherung von Sulfatschwefel und Chlor in den Foid-Basalten muß als Hinweis auf wesentlich gasreichere Schmelzen gewertet werden. Der höchste Gehalt von 0,33 %  $\text{SO}_4$ — und 0,13 % Cl findet sich im Leuzit-Nephelin-Tephrit des oberen Niedermendiger Lavastroms (Laacher-See-Gebiet). Nicht viel geringer ist der Gehalt dieser Elemente im ähnlichen Gestein des Ettringer Feldes und des Lavastromes vom Hochsimmern bei St. Johann. Die Heftigkeit der Ausbrüche und der hohe Anteil pyroklastischer Gesteine an der vulkanischen Förderung ist nur durch einen großen Gasreichtum der Schmelzen zu erklären, auf den die Spurenanalysen der Gesteine hinweisen.

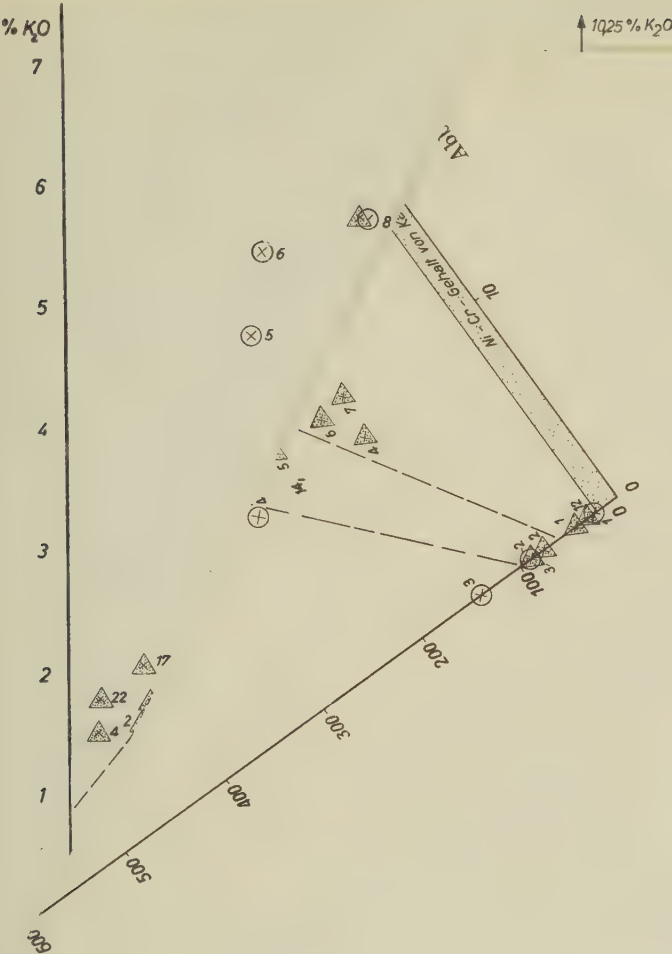
Eine gesonderte Spalte in Tab. 3 zeigt die weitere relative Anreicherung einiger Elemente in Phonolithen gegenüber Foid-Basalten, vor allem von Ti, Mn, Zr. Diese Elemente sind geradezu typisch für Alkaligesteine. Sie bilden in Karbonatiten eigene Minerale.

Am Beispiel der Melilith-Nephelin-Basalte\* soll nach der Analyse von Spurenbestandteilen der mögliche Einfluß auf die Ausbildung entsprechend Ca- und Mg-reicher Schmelzen diskutiert werden. Besonders DALY hat die Ansicht vertreten, daß sich Alkaligesteinsschmelzen nach Assimilation von Kalken entwickeln. BOWEN (1928) hat auf Grund seiner und anderer Autoren experimenteller Untersuchungen von entsprechenden Schmelzgleichgewichten Zweifel an dieser Deutung geäußert und gezeigt, daß die Mineralparagenesen dieser Gesteine ohne Aufnahme von magmafremden Einschlüssen zu erklären sind. Seit dem Erscheinen von DALYS Buch: *Igneous rocks and the depths of the earth* (1933) sind weitere experimentelle Beiträge zum Verständnis von alkalireichen Schmelzen gemacht worden. Auch die für viele Alkaligesteinskomplexe typischen Karbonatite lassen sich jetzt rein magmatogen erklären. WYLLIE und TUTTLE (1960) konnten kürzlich zeigen, daß wässrige Karbonatschmelzen schon im Bereich von 675°C und 1000 bar existieren können.

Der relativ hohe MgO- und CaO-Gehalt der Nephelin-Melilith-Basalte ist vielfach durch Assimilation von Dolomiten und Kalken gedeutet worden. Für diese Untersuchung sind 3 entsprechende Gesteine analysiert worden (Hochbohl in der Schwäb. Alb, Höwenegg im Hegau und Westberg bei Hofgeismar). Ihr MgO-Gehalt liegt 4,5 bis 7,5 % über dem Mittel der Olivinbasalte und der CaO-Gehalt 2—5 % über dem Mittel dieser Gesteine. Zum Mittel der Melilith-freien Foid-Basalte ist der Unterschied nicht einmal so groß. Das Überwiegen des Mg- über den Ca-Überschuß läßt sich durch die Assimilationstheorie nicht erklären. ERNST (1936) hat nach seiner chemischen und petrographischen Bestandsaufnahme eine Reaktion der Schmelze mit ultrabasischen Einschlüssen für den extremen Magnesiumgehalt des Gesteines vom Westberg bei Hofgeismar verantwortlich gemacht. Die Abb. 2 unterstützt die Annahme einer Reaktion von Alkalibasaltschmelzen mit Olivin- und Pyroxen-Einsprenglingen. Es sind dort die Cr- und Ni-Werte einer Reihe von Basalten unseres Gebietes gegen deren Olivingehalte aufgetragen. Mit Ausnahme der Melilithgesteine zeigt sich für beide Elemente eine deutliche Abhängigkeit vom Olivingehalt. Das  $\text{Ni}^{2+}$  ist in der Olivinstruktur und das  $\text{Cr}^{3+}$  hauptsächlich in Spinelleinschlüssen im Olivin enthalten, wie wir aus Einzelanalysen der Minerale wissen. Auch in den 3 Melilithgesteinen wurden diese Elemente bestimmt. Ihre Gehalte liegen weit über den beiden Geraden, die die mittlere Abhängigkeit der Cr- und Ni-Konzentration vom Olivingehalt angeben. Die Melilith-reichsten Gesteine weichen am stärksten ab. Eine Assimilation von sedimentären Karbonaten kann nur zu einer Verdünnung des Cr- und Ni-Gehaltes der basal-

\* besser: Nephelin-Melilithite und Melilith-Nephelinite







tischen Schmelzen führen, die an Hand der mittleren Cr- und Ni-Werte von Kalken und Dolomiten an der Basis des Diagramms gezeigt wird, und scheidet deshalb zur Deutung der Bildung melilithführender Foidbasalte wohl aus.

Liste der Lokalitäten, deren Gesteine für die Abbildungen verwendet wurden.

Bramburg b. Adelebsen, südl. Niedersachsen:	Olivin-Feldspatbasalt
Grefenburg b. Adelebsen, südl. Niedersachsen:	Olivin-Feldspatbasalt
Backenberg b. Güntersen (Probe 1, 4, 5), südl. Niedersachsen:	trachydoleritischer Olivin-Feldspatbasalt
Dransberg b. Dransfeld, südl. Niedersachsen:	Olivin-Feldspatbasalt
Hoher Hagen b. Dransfeld, südl. Niedersachsen:	Olivin-Feldspatbasalt
Steinberg b. Barlissen, südl. Niedersachsen:	Olivin-Feldspatbasalt
Gahrenberg, Reinhardswald (Nähe Hann.-Münden), Nordhessen:	trachydoleritischer Olivin-Feldspatbasalt
Sababurg, Reinhardswald, Nordhessen:	Pyroxen-Andesit
Westberg b. Hofgeismar, Nordhessen:	Olivin-Nephelin-Melilithit
Hochbohl b. Owen, Schwab. Alb:	Olivin-Nephelin-Melilithit
Höwenegg nördl. Engen, Hegau:	Olivin-Nephelin-Melilithit
Druseltal, Kuhberg b. Kassel, Habichtswald:	Nephelin-Basanit
Reissberg b. Züschen (nordwestl. Fritzlar), Nordhessen:	Olivin-Nephelinit
Weidenhahn b. Freilingen, Westerwald:	Trachyt
Hahn b. Selters, Westerwald:	Trachyt
Hülsberg b. Wirges, Westerwald:	Trachyt
Malberg b. Leuterod, Westerwald:	Phonolith
Schellkopf b. Brenk, Laacher-See-Gebiet:	Nosean-Phonolith
Niedermendig, Oberer Lavastrom, Laacher-See-Gebiet:	Nephelin-Leuzit-Tephrit
Ettringer Feld b. Mayen, Laacher-See-Gebiet:	Nephelin-Leuzit-Tephrit
St. Johann, Lavastrom d. Hochsimmern (in der Ahle), Laacher-See-Gebiet:	Nephelin-Leuzit-Tephrit
Mühlenberg b. Hohenfels, Westeifel:	Olivin-Nephelinit

#### Literatur

- BAILEY, E. B. and others (1924): Tertiary and post-Tertiary geology of Mull, Loch Aline and Oban. — Mem. Geol. Surv. Scotland.
- BELL, C. K. (1953): Some aspects of the geochemistry of gallium. — PhD-Thesis Mass. Inst. Techn.
- BOWEN, N. L. (1928): The evolution of the igneous rocks, p. 260—268. — Princeton Univ. Press.
- CORNWALL, H. R. & ROSE, H. J. (1957): Minor elements in Keweenawan lavas, Michigan. — Geochim. Cosmochim. Acta **12**, 209—224.
- DALY, R. A. (1925): The geology of Ascension Island. — Proc. Amer. Acad. Arts **10**, 1, 72—74.
- (1933): Igneous rocks and the depths of the earth, New York.
- DEGENHARDT, H. (1956): Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithosphäre. — Geochim. Cosmochim. Acta **11**, 279—309.
- ERNST, TH. (1936): Der Melilith-Basalt des Westberges bei Hofgeismar, nördlich von Kassel, ein Assimilationsprodukt ultrabasischer Gesteine. — Chemie der Erde **10**, 631—666.
- FRÖHLICH, R. (1960) Beitrag zur Geochemie des Chroms. — Geochim. Cosmochim. Acta **20**, 215—240.
- GREEN, J. & POLDERVAART, A. (1955): Some basaltic provinces. — Geochim. Cosmochim. Acta **7**, 177—188.
- HENTSCHEL, H. u. PFEFFER, P. (1954): Chemisch-petrographische Untersuchungen an Basalten des Westerwaldes. — Geol. Jb. **69**, 361—378.
- (1958): Beitrag in Erläuterungen zu Blatt Nr. 4622 Kassel-West der Geologischen Karte von Hessen.
- (1959): Chemisch-petrographische Untersuchungen an Basalten des Habichtswaldes bei Kassel. — Notizbl. hess. Landesamt Bodenforsch. 87.



- KENNEDY, W. Q. (1931): The parent magma of the British Tertiary province. — *Great Britain Geol. Surv. Summ. of Progr.* 1930 part 2, 61—73.
- (1933): Trends of differentiation in basaltic magmas. — *Amer. J. Sci.*, Ser. 5, **25**, 239—256.
- KUNO, H.; YAMASAKI, K.; IIDA, C. & NAGASHIMA, K. (1957): Differentiation of Hawaiian magmas. — *Jap. J. Geol. Geogr.* **28**, 179—218.
- MORITA, Y. (1955): Distribution of copper and zinc in various phases of the earth materials. — *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* **3**, 33—57.
- NOCKOLDS, R. S. & ALLEN, R. (1954): The geochemistry of some igneous rock series: Part II. — *Geochim. Cosmochim. Acta* **5**, 245—285.
- RICKE, W. (1960): Ein Beitrag zur Geochemie des Schwefels. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **21**, 35—80.
- TILLEY (1950): Some aspects of magmatic evolution. — *Quart. J. Geol. Soc. London* **56**, 37—61.
- TUREKIAN, K. K. & KULP, J. L. (1956): The geochemistry of strontium. — *Geochim. Cosmochim. Acta* **10**, 245—296.
- WAGER, L. R. & MITCHELL, R. L. (1953): Trace elements in a suite of Hawaiian lavas. — *Geochim. Cosmochim. Acta* **3**, 217—223.
- WEDEPOHL, K. H. (1956): Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. — *Geochim. Cosmochim. Acta* **10**, 69—148.
- (1959): Die Anwendung der Röntgen-Fluoreszenz-Spektralanalyse zu geochemischen Untersuchungen. — *Fortschr. Miner.* **37**, 94—97.
- (1960): Spurenanalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantik. — *Geochim. Cosmochim. Acta* **18**, 200—231.
- (1961): Die Röntgen-Fluoreszenz-Spektralanalyse von geochemischen Proben auf Elemente der Ordnungszahlen 25—40 (*Z. anal. Chemie im Druck*).
- WYLLIE, P. J. & TUTTLE, O. F. (1960): The system  $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  and the formation of carbonatites. — *J. Petrology* **1**, 1—46.

#### Diskussionsbemerkungen:

CHARLES H. BEHRE, Jr.: Die vortrefflichen Studien von Herrn Dr. WEDEPOHL interessierten uns in den Vereinigten Staaten von Amerika sehr. Ich möchte nur fragen, was sollte man als echtes Proben-Exemplar ansehen? Das hat uns bei unseren Arbeiten in den Galapagos-Inseln besonders bekümmert. Reicht ein handgroßes Stück aus? Oder müßten wir etliche Tonnen sammeln, um eventuell richtige Angaben zu erhalten?

Ferner: VON ENGELHARDT, HEIDE.

#### HERMANN HARDER (Münster/Westf.): Einbau von Bor in detritische Tonminerale.

Der Borgehalt der Tone ist abhängig von der Salinarität des Meerwassers, in dem das Sediment zur Ablagerung gelangte, von der Korngröße (kleine Korngrößen haben höhere Borgehalte als grobe), dem Mineralbestand (illitreiche Proben sind besonders borreich) und von der Herkunft des sedimentierten Materials (H. HARDER 1959). Wie ist nun dieser Borgehalt der tonigen Sedimente zu erklären? LANDERGREN und GOLDSCHMIDT glaubten, daß der Borgehalt der marinen Sedimente durch eine Adsorption von Borat-Ionen an die Tone zu verstehen ist. GOLDBERG und ARRHENIUS sahen in diesem erhöhten Borgehalt einen Beweis für die diagenetische Neubildung der Tone. Falls diese Annahme von ARRHENIUS richtig ist, wäre, da der Borgehalt der Sedimente fast ausschließlich an den Illit gebunden ist, auch aller Illit als diagenetische Neubildung anzusehen. Es mußte versucht werden, experimentell zu klären, wie der Borgehalt der tonigen Sedimente zu deuten ist. Zu diesem Zweck wurden borarme Sedimente mit borreichen Lösungen ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  bzw.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) behandelt. Die Versuche ergaben, daß eine Aufnahme von Bor aus der Lösung stattgefunden hat, die durch Auswaschen nicht rückgängig gemacht werden kann. Die aufgenommenen Bormengen sind abhängig von der Dauer der Behandlung, der Konzentration an Bor, dem PH in der Lösung, der

Temperatur und der mineralogischen Zusammensetzung der behandelten Tone. — Da nur mit borhaltigen Lösungen experimentiert wurde, scheidet eine Neubildung von Glimmern während des Experimentes aus. Handelt es sich bei der Boraufnahme um eine reine Adsorption oder ist eine festere Bindung zustande gekommen? Die aufgenommene Bormenge ist abhängig von der Behandlungszeit. Dabei wird in der ersten Stunde wesentlich mehr Bor aufgenommen als später, aber auch nach längerer Behandlungszeit hatte sich noch kein Gleichgewicht eingestellt. Die bei der Behandlung ( $10 \text{ g H}_3\text{BO}_3/1 \text{ H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{pH}$  etwa 7,5) eines pleistozänen Tons mit einem Borgehalt von 34 g B/t aufgenommene Bormenge ergibt sich in Abhängigkeit von der Zeit aus folgenden Zahlen:

Dauer der Behandlung	Gehalt nach der Behandlung	Zunahme an Bor
1,5 Stunden	48 g B/t	14 g B/t
35 Tage	56 g B/t	22 g B/t
153 Tage	80 g B/t	46 g B/t

Die aufgenommene Bormenge ist weiterhin von der Temperatur abhängig. Bei  $80^\circ\text{C}$  wurde etwa 5mal mehr Bor aufgenommen, als es bei  $15^\circ\text{C}$  der Fall ist. Alle diese Befunde sprechen gegen eine reine Adsorption. Außerdem sollte bei einer Adsorption ein Auswaschen von Bor durch größere Wassermengen oder ein Austausch durch andere Ionen möglich sein. Dies ist aber auch bei geologischen Umlagerungen in Süßwasser nicht der Fall. Bei einer Adsorption müßte sich das Gleichgewicht zwischen dem Borgehalt der festen und flüssigen Phase in wenigen Minuten einstellen, und vor allem sollte, wie schon ausgeführt, bei einer Adsorption bei höheren Temperaturen weniger Bor aufgenommen werden als bei niedrigeren. Diese Beobachtungen beweisen, daß eine wesentlich festere Bindung, wahrscheinlich eine chemische Reaktion, vorliegt, oder daß wir besser mit einem Einbau von Bor rechnen müssen. Von welchen Mineralen wurde nun das Bor in den Ton aufgenommen? Durch Borgehaltsbestimmungen an reinen Mineralen wurde schon vermutet, daß der Einbau von Bor in die Glimmer stattfand. Die Experimente bestätigten dieses geochemische Ergebnis und zeigten, daß Kaolin- und Montmorillonit-Proben (Boraufnahme 4,5 bzw. 3,3 g B/t), die der gleichen Behandlung unterzogen waren, praktisch kein Bor aufgenommen haben, während grobblättriger Muskowit, der allerdings vor der Behandlung gemahlen worden war, eine sehr hohe Borzunahme zeigte (Boraufnahme 44 g B/t). In welche Gitterpositionen das Bor in dem Glimmer untergebracht ist, ist schwer zu entscheiden, da röntgenographisch so geringe Unterschiede nicht nachzuweisen sind. Die Muskowitstruktur unterscheidet sich unter anderem von der Kaolin- und Montmorillonitstruktur dadurch, daß bei den Glimmern Aluminium in den Tetraederpositionen untergebracht ist, während das bei Kaolin und Montmorillonit praktisch nicht der Fall ist. Es ist so wahrscheinlich, daß das Bor das Aluminium in den Tetraederpositionen vertritt. Bei den Experimenten sind lediglich die äußeren, leicht zugänglichen Aluminiumpositionen mit Bor besetzt. Die Verlangsamung des Boreinbaues mit der Zeit wird so verständlich.

Die Aufnahme des Bors ist von allgemeinerem Interesse, da die Versuche zeigen, daß chemische Veränderungen detritischer Minerale in Meerwasser stattfinden können, die nicht wie die Adsorption zu einer schwachen Bindung führen, sondern daß durch Einbau von Ionen bleibende chemische Veränderungen eintreten können.

Die referierten Ergebnisse sollen in der *Geochimica et Cosmochimica Acta* veröffentlicht werden.

#### Diskussionsbemerkungen:

HERRMANN: Es wurde gefragt, wie die Lösungen zusammengesetzt waren, die zur Herauslösung des an Tone gebundenen Bors benutzt werden. In stark  $\text{MgCl}_2$ -haltigen Lösungen sind größere Mengen  $\text{H}_3\text{BO}_3$  löslich. Vielleicht ist es möglich, mit solchen Lösungen größere Mengen B aus Tonen zu lösen.

HARDER zu HERRMANN: Durch nachträgliches Auswaschen der behandelten Proben mit chloridhaltigen Lösungen konnte der Borgehalt nicht wesentlich herabgesetzt werden.

Ferner: CORRENS, NEUHAUS, NOLL, VON ENGELHARDT, JASMUND.

A. G. HERRMANN (Berlin): **Zur Geochemie des Strontiums in den salinaren Zechstein-ablagerungen des Südharzbezirkes.**<sup>1)</sup>

Untersucht wurde das Vorkommen und die Verteilung des Elementes Strontium innerhalb der Staßfurt-Serie des Südharzbezirkes. Die Proben stammen aus dem Hauptdolomit, Basalanhydrit, dem Staßfurt-Steinsalz und Kalilager und verteilen sich auf sämtliche Kaliwerke des Südharzes (ausgenommen Königshall-Hindenburg). Außerdem sind Proben aus dem Staßfurt-Steinsalz von Bernburg-Gröna und Erdölwässer aus dem Hauptdolomit analysiert worden. Das Auftreten von Cölestin wurde in den einzelnen Eindunstungsstadien der Staßfurt-Serie verfolgt sowie das im Anhydrit isomorph eingebaute Sr röntgenographisch quantitativ bestimmt.

Die Verteilung des Sr in der Staßfurt-Serie des Südharzes wird durch das Ansteigen des Sr/Ca-Quotienten vom Hauptdolomit bis zum Kalilager charakterisiert. Das niedrigste Sr/Ca-Verhältnis weist der Hauptdolomit auf, das höchste der kieseritische Carnallit, gefolgt von den Unstrutbänken und Vertaubungszonen. Einen gleich großen Sr/Ca-Quotienten haben das anhydritische Hartsalz und der anhydritische Carnallit. Die Unterschiede in der Größe des Sr/Ca-Quotienten stehen in engem Zusammenhang mit der Lagerstättenbildung sowie mit Metamorphoseprozessen. Von Bedeutung ist weiterhin, daß Cölestin in den Erstausscheidungen Hauptdolomit und Basalanhydrit nicht nachzuweisen ist, dagegen in deutlichen Mengen im Staßfurt-Steinsalz des Südharzes und in sämtlichen Gesteinen des Kalilagers Staßfurt. Das gesamte im Hauptdolomit und Basalanhydrit vorkommende Sr ist isomorph in die entsprechenden Calcium-Mineralien eingebaut. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß im Gegensatz zum Staßfurt-Steinsalz des Südharzes im Staßfurt-Steinsalz von Bernburg-Gröna kaum Cölestin auftritt, sondern erst im Kalilager. Im Staßfurt-Steinsalz von Bernburg-Gröna ist — abgesehen von einigen wenigen Cölestinfunden — das darin vorkommende Sr isomorph in den Anhydrit eingebaut.

Wird der Sr-Gehalt des heutigen Ozeans auf das Zechsteinmeer übertragen, so wäre Cölestin bei der Eindunstung der salinaren Lösungen erst im Stadium der Kalisalzausscheidung zu erwarten. In den unter dem Kalilager befindlichen Steinsalzschieften dürfte daher selten primärer Cölestin auftreten, wie das ja auch in Bernburg-Gröna der Fall ist. Der Cölestin im Staßfurt-Steinsalz des Südharzes ist auf sekundäre Prozesse zurückzuführen. Solche sekundären Vorgänge waren im Südharz bei der Umwandlung eines primären kieseritischen Carnallits in anhydritisches Hartsalz durch Umbildungslösungen wirksam. Bei diesen Umbildungslösungen wird es sich vor allem um Erdölbegleitwässer aus dem Hauptdolomit gehandelt haben, die außer hohen  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationen auch relativ hohe  $\text{SrCl}_2$ -Gehalte aufwiesen. Ein solches Erdölwasser aus der Bohrung Langensalza enthält beispielsweise 134,86 g  $\text{CaCl}_2$ /1000 ml und 1,70 g Sr/1000 ml, wobei das Sr ebenfalls zum überwiegenden Teil als  $\text{SrCl}_2$  vorliegt. Eine sekundäre Bildung von Cölestin ist nun möglich durch Umsetzung des  $\text{SrCl}_2$  mit dem Kieserit eines kieseritischen Carnallits zu  $\text{SrSO}_4$  und  $\text{MgCl}_2$ . Eine analoge Reaktion ist die Bildung von  $\text{CaSO}_4$  durch Einwirkung  $\text{CaCl}_2$ -haltiger Lösungen auf Kieserit. Daraus ergibt sich, daß die sekundäre Cölestinbildung im Bereich des Kalilagers eng mit dem Problem der Entstehung des anhydritischen Hartsalzes im Südharz durch Umsetzung  $\text{CaCl}_2$ -führender Lösungen mit kieseritischem Carnallit zusammenhängt. Es konnte mittels entsprechender Umsetzungsgleichungen quantitativ nachgewiesen werden, daß das anhydritische Hartsalz durch die Einwirkung  $\text{CaCl}_2$ -haltiger Erdölwässer auf kieseritischen Carnallit entstanden ist. Der  $\text{CaCl}_2$ -Gehalt von 134,86 g/1000 ml reicht aus, um den gesamten Kieserit des Carnallits in  $\text{CaSO}_4$  umzuwandeln. Damit ist gleichzeitig ein Beweis für die sekundäre Cölestinbildung im Bereich des Kalilagers nach der oben angeführten Reaktion erbracht. Berechnungen ergaben, daß der im Hartsalz vorkommende Cölestin zu etwa  $\frac{1}{3}$  aus primärem und zu  $\frac{2}{3}$  aus sekundärem  $\text{SrSO}_4$  besteht.

Die Bildung des Cölestins im Staßfurt-Steinsalz des Südharzes kann u. a. in folgender Weise stattgefunden haben. Bei der Umbildung des Carnallits entstanden  $\text{MgCl}_2$ - $\text{MgSO}_4$ -haltige Lösungen, die sicherlich zum Teil auch in das unter dem Kalilager befindliche Steinsalz eindringen. Wenn jetzt diese Lösungen mit  $\text{CaCl}_2$ - $\text{SrCl}_2$ -haltigen Erdölwässern zusammentrafen, bildete sich sekundäres Calcium- und Strontiumsulfat.

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt in Chemie der Erde 21, H. 1 (1961).



## Diskussionsbemerkungen:

**BRAITSCH:** Die Entstehung des Hartsalzes durch Metamorphose steht außer Zweifel. Die Annahme  $\text{CaCl}_2$ -reicher einwirkender Lösungen ist aber nicht allgemein zulässig, da in manchen Fällen in der Südharzprovinz als Primärbildungen Carnallitgesteine mit weniger als 1 %  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vorliegen. Andererseits ist bei Einwirkung  $\text{CaCl}_2$ -reicher Laugen auf Kieserit-Carnallit mit der Neubildung von Tachhydrit zu rechnen, der in Teutschenthal auch in beträchtlichen Mengen neben Kieserit vorliegt. Die Hartsalzmetamorphose läßt sich durch  $\text{CaCl}_2$ -arme (weniger als 30 g  $\text{CaCl}_2/\text{l}$ ) ebenfalls quantitativ erklären (s. Kali & Steinsalz 1960, H. 1, S. 1—14, ferner eine in Vorbereitung befindliche ausführliche Arbeit).

**HERRMANN:** Das anhydritische Hartsalz im Südharz ist aus primärem kieseritischem Carnallit entstanden. In der Liegendgruppe des Staßfurt-Kaliflozes in Sondershausen ist z. B. in der 750-m-Teilstrecke geschichteter kieseritischer Carnallit aufgeschlossen. Etwa 100 m davon entfernt geht dieser kieseritische Carnallit im gleichen Horizont in anhydritischen Carnallit über. Es scheint ausgeschlossen, dieses Nebeneinander von kieseritischem und anhydritischem Carnallit mit primären Bildungsbedingungen in Zusammenhang zu bringen. Weiterhin wird sich bei der Einwirkung  $\text{CaCl}_2$ -haltiger Lösungen auf kieseritischen Carnallit normalerweise zunächst der schwerer lösliche Bodenkörper bilden. Das ist im vorliegenden Fall Calciumsulfat und nicht Tachhydrit. Die Bildung von Tachhydrit setzt zwar ebenfalls das Vorhandensein von  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen voraus, ist aber offensichtlich nur bei ganz besonderen  $\text{CaCl}_2$ - $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen und Temperaturbedingungen möglich.

Ferner: MÜLLER, CORRENS, VON ENGELHARDT.

**GERMAN MÜLLER (Tübingen): Der Strontium-Gehalt vorzeitlicher Ozeane.**

Die in den letzten Jahren von ODUM, DERIBERE, DELECOURT u. TURKIAN & KULP aufgestellten Theorien über die Strontiumgehalte vorzeitlicher Ozeane zeigen beträchtliche Mängel, da sie z. T. falsche Voraussetzungen oder nur Einzelbeobachtungen, die verallgemeinert werden, zur Grundlage haben.

Nach Ansicht des Verf. kann nur das Studium der Sr-Gehalte von Gesteinen aus Salinarzyklen zu brauchbaren Ergebnissen führen, da in den Evaporiten eines eingedampften Meeresbeckens sämtliche Elemente des ursprünglichen Ozeans enthalten sein müssen.

Das Ober-Malm-Salinar Niedersachsens enthält in seinen Evaporiten einen achtmal so hohen Sr-Gehalt, wie er nach Eindampfung des heutigen Ozeans zu erwarten wäre. Die durchschnittlichen Sr-Gehalte betragen im

Kalk und dolomitisierten Kalk	0,05 % Sr
Anhydrit	0,29 % Sr
Steinsalz	0,182 % Sr

Dieser hohe Sr-Gehalt des ehemaligen Ober-Malm-Meeres bildete — neben paläogeographischer Lage, Strömungsverhältnissen im Salinarbecken und Löslichkeitsverhalten des  $\text{SrSO}_4$  im Meerwasser — eine weitere wichtige Voraussetzung für die Bildung der großen sedimentären Coelestinlagerstätte von Hemmelte-West in Südoldenburg [vgl. G. MÜLLER, Fortschr. Miner. **38**, 189 (1960) Ref.] .

Die Sr-Gehalte im Zechstein-Salinar deuten ebenfalls auf einen ursprünglich höheren Sr-Gehalt des Zechsteinmeeres hin, jedoch sind hier endgültige Aussagen noch nicht möglich, da sekundäre Vorgänge (Laugenwanderungen etc.) die ursprüngliche Sr-Verteilung verändert haben.

## Diskussionsbemerkungen:

BRATTSCH: Der abnorm hohe Coelestingehalt des oberen Malms sollte nicht als Beweis für einen höheren Sr-Gehalt des damaligen Meerwassers betrachtet werden, da das betreffende Salinar, verglichen mit dem Zechsteinmeer, eine sehr kleine Lagune war, an der durch Festlandszuflüsse schon eine deutliche Veränderung der Zusammensetzung des Meerwassers erfolgt sein kann (Metamorphisation im Sinne WALJASCHKOS).

Ferner: WEDEPOHL, HEIDE, CORRENS, HARDER.

## Berichtigung

Korrektur zur Arbeit: W. NOWACKI, Zur Symmetriellehre. 1. Überblick über „zweifarbige“ Symmetriegruppen.\*

In der Arbeit, diese Zeitschrift 38 (1960) 96—107, ist ein Fehler unterlaufen, indem die Zahl der eindimensionalen, zweifarbigten Punkt- und Raumgruppen unrichtig angegeben worden ist. Wie Abb. 1 zeigt, gibt es 5 (nicht 4) eindimensionale Klassen: 2 weiße ( $1, i$ ), 2 graue ( $1', i1'$ ) und 1 schwarz-weiße ( $i'$ ), und in Abb. 2 sind die 7 (nicht 6) eindimensionalen Gruppen: 2 weiße ( $p1, pi$ ), 2 graue ( $p1', pi1'$ ) und 3 schwarz-weiße ( $p'1, p'i, pi'$ ) abgebildet.

w ———— o ———— 1

w ———— o — x — o ———— i

g ———— ● ———— 1'

g ———— ● — x — ● ———— i1'

sw ———— ● — x — o ———— i'

Abb. 1.

w ———— o ———— o ———— o ———— p1

w ———— ● — x — o ———— x ———— ● — x — o ———— pi

g ———— ● ———— ● ———— ● ———— p1'

g ———— ● — x — ● ———— x ———— ● — x — ● ———— pi1'

sw ———— o ———— ● ———— o ———— p'1

sw ———— ● — x — o ———— x ———— ● — x — ● ———— p'i  
≡ p'i'

sw ———— ● — x — o ———— x ———— ● — x — o ———— pi'

Abb. 2.

Abb. 1. Die fünf eindimensionalen w-, g- und sw-Klassen  
Abb. 2. Die sieben eindimensionalen w-, g- und sw-Gruppen

Eingegangen, den 31. März 1961

\* Mitt. N. 112a, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern (Schweiz).

Fortschr. Miner.	39	1	153—160	Stuttgart, Juni 1961
------------------	----	---	---------	----------------------

# Anhang

## International Mineralogical Association

### Bericht über Tätigkeit und Sitzungen in den Jahren 1959 und 1960

#### Satzungen und Geschäftsordnung

##### 1. Sitzung

Die im April 1958 gegründete International Mineralogical Association hielt ihre erste ordentliche Geschäftssitzung am 1. September 1959 in Zürich ab. Mehr als 100 Mitglieder von 20 Mineralogischen Gesellschaften der einzelnen Länder waren anwesend. Die Sitzung wurde von dem Präsidenten Prof. ROBERT L. PARKER geleitet. Es wurden die im folgenden mitgeteilten Statuten und Geschäftsordnungen angenommen. Die Leiter der 4 bestehenden Kommissionen gaben kurze Berichte über ihre Tätigkeiten.

Es bestanden die folgenden Kommissionen:

1. Commission on Abstracts
2. Commission on Mineral Data
3. Commission on New Minerals
4. Commission on Museums

Es fanden zwei Symposia statt, in denen 6 Vorträge über alpine Kluftminerale und 6 Vorträge über Zwillingsbildungen gehalten wurden. Die Vorträge sind inzwischen im Druck erschienen und von Prof. J. L. AMORÓS, Castellana, 84, Madrid, zu beziehen.

##### 2. Sitzung

Die zweite Geschäftssitzung fand zusammen mit wissenschaftlichen Sitzungen anlässlich des Internationalen Geologenkongresses vom 22. bis 25. August 1960 in Kopenhagen statt. Der Association gehören jetzt Gesellschaften der folgenden Länder an:

Österreich, Belgien, Bulgarien, Canada, Tschechoslowakei, Dänemark, Ägypten, Finnland, Frankreich, Deutschland, Großbritannien, Indien, Italien, Japan, Niederlande, Neuseeland, Norwegen, Schweden, Schweiz, Spanien, U.S.A., U.S.S.R.

Es wurde der folgende Vorstand neu gewählt:

- |                    |                               |
|--------------------|-------------------------------|
| Präsident:         | Prof. D. J. FISHER (U.S.A.)   |
| 1. Vize-Präsident: | Prof. TILLEY (Großbritannien) |
| 2. Vize-Präsident: | Prof. BARSANOV (U.S.S.R.)     |
| Sekretär:          | Prof. AMORÓS (Spanien)        |
| Schatzmeister:     | Prof. BERRY (Canada)          |
| Beirat:            | Prof. NAIDU (Indien)          |
|                    | Prof. SAHAMA (Finnland)       |
|                    | Prof. WINKLER (Deutschland)   |



Es bestehen die folgenden Kommissionen:

1. Commission on Abstracts  
Chairman: FORNASERI (Italien)  
Secretary: VAN TASSEL (Belgien)
2. Commission on New Minerals  
Chairman: FLEISCHER (U.S.A.)  
Secretary: GUILLEMIN (Frankreich)
3. Commission on Museums  
Chairman: FRONDEL (U.S.A.)  
Secretary: LEUTWEIN (Deutschland)
4. Commission on Mineral Data  
Chairman: STRUNZ (Deutschland)  
Secretary: FAUST (U.S.A.)

Ferner wurde neu gegründet:

5. Commission on Teaching  
Chairman: ORGEL (Frankreich)  
Secretary: DE WIJS (Niederlande)

Es wurden neu gegründet Komitees, deren Aufgabe es sein soll, die Entwicklung in anderen wissenschaftlichen Organen zu beobachten und gegebenenfalls die Interessen der Mineralogischen Gesellschaften wahrzunehmen:

1. Petrographie: BURRI (Schweiz)
2. Meteoriten: GREGORIEV (U.S.S.R.)
3. Geochemie: HEINRICH (U.S.A.)
4. Kristallographie: LAVES (Deutschland)

Alle Kommissionen haben in Kopenhagen getagt und über die Fortschritte ihrer Arbeit berichtet. Die einzelnen Kommissionen werden zu gegebener Zeit Berichte in den Organen der einzelnen Gesellschaften veröffentlichen. Es wurde beschlossen, den Einheitsmitgliedsbeitrag (vgl. Geschäftsordnung) auf 15,— US-\$ festzusetzen.

Die nächste Sitzung soll auf Einladung der Mineralogical Society of America im Frühjahr 1962 in Washington stattfinden.

Als wissenschaftliche Tagung fand ein Symposium über Mineralsynthese statt, bei dem 6 Vorträge gehalten wurden und ein Symposium über Feldspäte, in dessen Rahmen 21 Vorträge gehalten wurden.

### Statutes and By-Laws of the International Mineralogical Association

Article 1. Name. The name of the organization shall be „The International Mineralogical Association“.

Article 2. Object. The object of the Association shall be to further international cooperation in mineralogical science.

To this end the activities of the Association shall include:

a) The promotion of intercourse among mineralogists of all nations by organizing meetings and field excursions and by sponsoring publications of mineralogical interest.

b) The maintenance of Commissions to examine and report on certain aspects of mineralogical practice and of committees to expedite other matters.

c) The participation in action with other international groups having mineralogical interests.

### Article 3. Membership.

a) The members of the Association shall be Mineralogical Societies (or other representative bodies of mineralogists) of national standing. In what follows the words „Member Society“ shall be deemed to include such a representative body.

Only one Member Society from any one country may join.

Applications for membership should be submitted to the Council which has power of decision.

b) Each Member Society shall select a permanent „Representative“ (who may be the chairman of a local Committee for I.M.A. affairs) to whom shall be sent any communications the Council may have to address to Member Societies.

### Article 4. Administration.

The work of the Association shall be conducted by A) the Business Meeting of Delegates and B) the Council.

#### A. Business Meeting

a) Ordinary Business Meetings of Delegates shall be held as often as deemed necessary by the Council, but at least once every four years. The date and place of the Meetings shall be decided on by the Council. Notice of Business Meetings shall be given to Representatives at least 6 months in advance.

Business to be transacted at such meeting shall include:

- (i) The reading and approval of the minutes of the previous Meeting.
- (ii) Reports from the Officers.
- (iii) Reports from the chairmen of Commissions and Committees and from other persons to whom special tasks have been entrusted by the Association.
- (iv) Presentation of and voting on amendments to the constitution (see Article 8).
- (v) Elections.

b) Each Member Society is represented at Business Meetings by Delegates not exceeding in number the balloting power of that Society. In addition the Member Society may nominate at most two Alternates who may participate in the Business Meeting but without voting power.

The balloting power of a Member Society may be vested in one or more of its Delegates.

The balloting power of each Member Society shall be determined by the group under which it joins the Association as follows:

Group	A	B	C	D	E	F
Dues (units)	1	2	4	6	8	10
Balloting power	1	1	2	3	4	5
n	< 25   25—100   101—250   251—500   501—1000   > 1000					

(n = Resident personal membership suggested as appropriate to the various groups.)

The Delegates and Alternates must present their credentials to the Secretary in advance of the Business Meetings.

c) Voting at all elections shall be by ballot. Voting in connection with other matters may also be conducted by ballot if asked for by at least one third of the Delegates present.

When voting is not by ballot, decisions shall be taken by a show of hands and by a simple majority of votes (1 Delegate = 1 vote).

Voting on motions of which Representatives have received previous notice can be passed by a simple majority. Motions of which Representatives have not received previous notice shall require a two-thirds majority for passing.

d) An extraordinary Business Meeting shall be called by the Council on the written request of one quarter of the Representatives. Notice of such Meeting shall be given to the Representatives as soon as possible and the meeting shall take place between six and twelve months thereafter.

e) Except for the purpose of dissolving the Association (see article 9) a quorum at Business Meetings shall exist when Delegates from at least  $\frac{1}{4}$  of the Member Societies are present.

## B. The Council

a) The Council shall consist of the President, the First and Second Vice-President, the Secretary, the Treasurer, three ordinary Councillors, and the retiring President. The first five of these will hereafter be referred to as the Officers.

The President, Secretary and Treasurer form the Executive Committee.

Persons occupying any of the above posts must be Members of a Member Society.

There shall not be more than one member of the Council from any Member Society, nor shall any one person hold two offices simultaneously.

b) The Council shall be elected at a Business Meeting of the Association.

c) The members of the Council shall normally hold office for four years (but until their successors have been duly elected).

d) The Council shall be responsible to the Association at its Business Meetings for the conduct of the affairs of the Association and shall have authority to act for the same between the Business Meetings.

e) The members of the Council shall decide among themselves on the most suitable methods of conducting their business.

f) At meetings of the Council the quorum shall consist of five members including at least two of the Officers.

#### Article 5. Finances.

a) Moneys received by the Association as annual subscriptions from Member Societies or from any other source shall be held in custody by the Treasurer and must primarily be used by him to defray the outlay incurred in the conduct of their respective tasks by the members of the Council, the Officers of Commissions or other persons authorised by the Business Meeting to act on behalf of the Association. Items that may normally be charged as expenses and that shall as far as possible be met are office and travel expenses and remunerations for special services rendered to the Association. The Association is under no obligation to pay expenses that have been incurred without the sanction of the Treasurer.

b) If after discharge of expenses funds in excess of U.S. \$ 500 (or its equivalent) are available, the Treasurer shall open and maintain a bank account which shall stand in the name of the Association subject to the signature of the Treasurer or of one other member of the Executive Committee.

c) The accounts of the Association shall be balanced as of June 30th each year by the Treasurer and presented to the Council.

At the Business Meeting two Delegates (not members of the Council) shall be elected or appointed to audit and report on the accounts submitted by the Treasurer. Besides receipts for ordinary expenditure, the Treasurer will supply these auditors with (i) a notarized statement from the bank showing the actual balance as of the latest practicable date, and (ii) a similarly-dated notarized statement from the bank listing the securities in any safe-deposit box maintained for the Association. These auditors shall also scrutinize the votes cast by the Delegates in ballots during the Meeting.

d) Each Member Society shall pay annual dues based on the Group in which it adheres, computed as indicated in Article 4 A, b). These dues shall be paid in advance on July 1st of each year. The value of the unit shall be fixed at each Business Meeting.

e) If any Member Society is in default with its dues for two consecutive years and fails to comply with a request for payment by the Treasurer, the Council shall be empowered to delete the name of the Member Society from the list of members.

#### Article 6. Domicile and Representation.

a) The legal domicile of the Association shall be the place where the Secretary conducts his business.

b) The official representative of the Association is the President or an individual appointed by him.

c) All contracts and agreements involving the Association shall be signed by two members of the Executive Committee.



**Article 7. Commissions and other activities of the Association.**

The lines on which the Commissions are to be constituted and run, as well as directions to be followed by those responsible for the other activities of the I.M.A. (see article 2) shall be laid down in regulations approved from time to time by the Business Meeting and contained in the Bye-Laws.

**Article 8. Amendments.** The constitution can be amended only at Business Meeting.

Amendments may be proposed by the Council or by a Representative whose proposal shall be received by the Secretary at least fifteen weeks before the Business Meeting.

Notice of proposed amendment shall be given to the Representatives at least ten weeks before the date of the Business Meeting.

Voting shall be by ballot and a two-thirds majority of the balloting power of the Delegates present at the Business Meeting shall be required to effect such a change.

**Article 9. Dissolution of the Association.**

a) The International Mineralogical Association can be dissolved only at an extraordinary Business Meeting called for the purpose on the lines laid down by the present constitution.

A motion to dissolve the Association shall be considered as carried only if in a vote by ballot the total number of votes cast amounts to at least three quarters of the total balloting power of the Member Societies and that of the votes cast in favour of dissolution amounts to at least three quarters of the balloting power of the Delegates present at the meeting.

b) In the event of dissolution of the Association, its property shall be disposed of as a gift to such other Organization as may be considered by the Delegates present most to benefit the Mineralogical Sciences.

**Bye-Laws**

**Article 10. General Meeting.**

a) Business Meeting. The programme of the General Meeting, including the agenda of the Business Meeting shall be circulated to the Representatives at least three months before the Meeting.

Any Representative and any Commission of the Association may propose Business to be transacted at the Business Meeting. Such proposals shall reach the Secretary four months before the meeting and shall be included in the agenda.

The Council shall be empowered to invite chosen individuals to attend the Business Meeting.

The name and balloting power of each Delegate and the names of the Alternates shall be made public by the Secretary before the Business Meeting.

The minutes of the meeting shall be circulated to the Representatives within three months after the meeting.

b) Symposia. The choice of subjects and speakers for symposia lies with the Council which shall be guided by considerations of general and local suitability.

All interested persons, whether connected with the I.M.A. or not, shall be admitted to the Symposia.

While the Association cannot guarantee the publication of the proceedings at Symposia, the Council shall endeavour to find ways and means of securing such publication.

The Council shall endeavour to ensure that at International Meetings likely to be attended by mineralogists arrangements are made for common programmes and excursions.

#### Article 11. Council.

When the Council is to be elected, nominations for the various offices shall be made by the outgoing Council and the Secretary shall circulate these to the Representatives at least ten weeks before the date of election.

Delegates shall be entitled to make additional nominations for these officers, provided that at least three Delegates nominate the same person for a particular office, and provided these are posted and presented to the Secretary not less than 30 hours before the election.

No Delegate shall nominate more than one person for a particular office.

#### Article 12. Commissions.

a) The Association shall maintain as many Commissions to carry on its work as shall be decided by the Business Meeting.

b) Nominations for the chairman and secretary of each Commission, shall be made at an early session of the Business Meeting; elections, normally for a period of four years, shall be made at the latest session of the Business Meeting.

Commission Officers are eligible for re-election.

c) The members of the Commissions shall be chosen by the Member Societies which are entitled to appoint one in each Commission. Ex officio the chairman and secretary of each Commission shall not be deemed to represent their Member Societies; they are, however, eligible so to be selected. After each election of the chairman and secretary, Member Societies must confirm or replace their Commission Members.

d) Supernumerary members may be co-opted by the chairman of a Commission for intervals not exceeding the four-year periods laid down for other members.

e) The Commissions shall be responsible to the Business Meeting, but shall in general have freedom to determine their own rules of procedure, their method of work and the dates and places of their meetings. They shall, however, hold a meeting at the time and place of the Business Meeting of the Association.

f) The chairman of each Commission shall report on its activities to the Business Meeting. This report shall be sent to the Business Meeting. This report shall be sent to the Secretary of the Association at least fifteen weeks before the Business Meeting. The Secretary of the Association shall send copies of all these reports to the Representatives at least ten weeks before the Business Meeting.

g) The chairman of each Commission shall make an annual report as of July 1 on the activities of the Commission to the Secretary of the Association.

#### Article 13. Revision.

Revision of the Bye-Laws shall be by the procedure established for amendments (see article 8), except that a revision is enacted by a simple majority of the balloting power of the Delegates present.

#### Time Table

Dues Payment: Before July 1st. (yearly).  
Reports of the Commissions: Before July 1st. (yearly).  
Business Meeting (Proposals): 4 months before B.M.  
Business Meeting (Program): 3 months before B.M.  
Amendments (Proposals): 15 weeks before B.M.  
Amendments (Notice): 10 weeks before B.M.  
Elections (Nominations by Council): 10 weeks before B.M.  
Elections (Nominations by Delegates): 30 hours before the B.M.  
Business Meeting (Minutes): 3 months after B.M.

---

# **Einführung zu den Exkursionen der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft** in das Siebengebirge und die Vulkaneifel während der 38. Jahrestagung vom 5. bis 12. September 1960 in Bonn

Von

JOSEF FRECHEN, Bonn

Mit 14 Abbildungen im Text

## **A. Exkursion am 5. September 1960** **Tertiärer Vulkanismus des Siebengebirges**

### **I. Geologisch-vulkanologische Übersicht**

Geologische Karten:

- LASPEYRES, H.: Geologische Karte des Siebengebirges, Bonn 1900.  
BERG, G. u. BURRE, O.: Geologische Karte, Bl. Honnef-Königswinter, 1931.  
HOFFMANN, A., UDLUFT, H. u. ZIMMERMANN, E.: Geologische Karte, Bl. Siegburg, 1935.  
RAUFF, H. u. KEGEL, W.: Geologische Karte, Bl. Godesberg, 1915.  
HOFFMANN, A. u. KAISER, E.: Geologische Karte, Bl. Linz, 1934.

Literatur (Gesamtdarstellungen):

- LASPEYRES, H.: Das Siebengebirge am Rhein. — Verh. Naturh. Ver. d. pr. Rheinl. u. Westf., **57**, 1900.  
UHLIG, J.: Die Entstehung des Siebengebirges. — Braunschweig 1914.  
WILCKENS, O.: Geologie der Umgebung von Bonn. — Berlin 1927.  
BERG, G.: Geologische Beobachtungen im Siebengebirge. — Decheniana, **91**, 1935, 99—134.  
VIETEN, KL.: Die Trachyt—Latit—Alkalibasalt-Assoziation des Siebengebirges am Rhein. — Diss. Bonn, in Vorb.

Das Siebengebirge ist ein Teil des am unteren Mittelrhein gelegenen tertiären Vulkangebietes, das sich vom Südende des niederrheinischen Senkungsfeldes in das Rheinische Schiefergebirge hinein ausdehnt.

Die Randverwerfungen entlang den Hauptabbrüchen der Nordeifel und des Bergischen Landes stoßen in seinem Raume zusammen (Abb. 1). Zwischen ihnen ist der Untergrund in Schollen zerlegt, die morphologisch als Horste und Gräben in Erscheinung treten. Bis zu einem gewissen Maße läßt sich die Oberflächenanordnung der Vulkane mit diesen tektonischen Strukturen in Zusammenhang bringen. Im nordwestlichen Schollenbereich befindet sich die Mehrzahl der Eruptionsstellen auf den Horsten oder an ihren Flanken. Auf dem Hardt-Horst rechts des Rheines und dem Hochgebiet östlich des Pleisbaches dehnen sich die Vorkommen zudem weiter nach NW aus als in dem dazwischengelegenen Siebengebirgsgraben, wo sie an der vom Kreuzberg-Horst südlich von Bonn herüberziehenden OW-Störung endigen. Im engeren Siebengebirge ist der große latitische Rosenau-Gang auf der NW verlaufenden Grenze zwischen dem Hardt-Horst und Siebengebirgsgraben aufgedrungen. Zahlreiche andere Gänge, besonders diejenigen am Ofenkaulberg, weisen eine ähnliche Orientierung auf. Die Störungen setzen sich in das Schiefergebirge hinein fort. Hiermit dürfte die reihenartige Anordnung der Basalte bei Linz in Verbindung stehen.



Auch die Entwicklung der vulkanischen Magmen scheint tektonisch beeinflußt zu sein. Im Siebengebirgsgraben sind Trachyte und Latite weiter nach Norden und Süden verbreitet als in dem übrigen Gebiet. Die in diesem Graben auftretenden Gesteine der Löwenburg und ihrer Umgebung unterscheiden sich durch höhere Alkaligehalte und z. T. durch Foidführung von den anderen Vulkaniten des Siebengebirges.

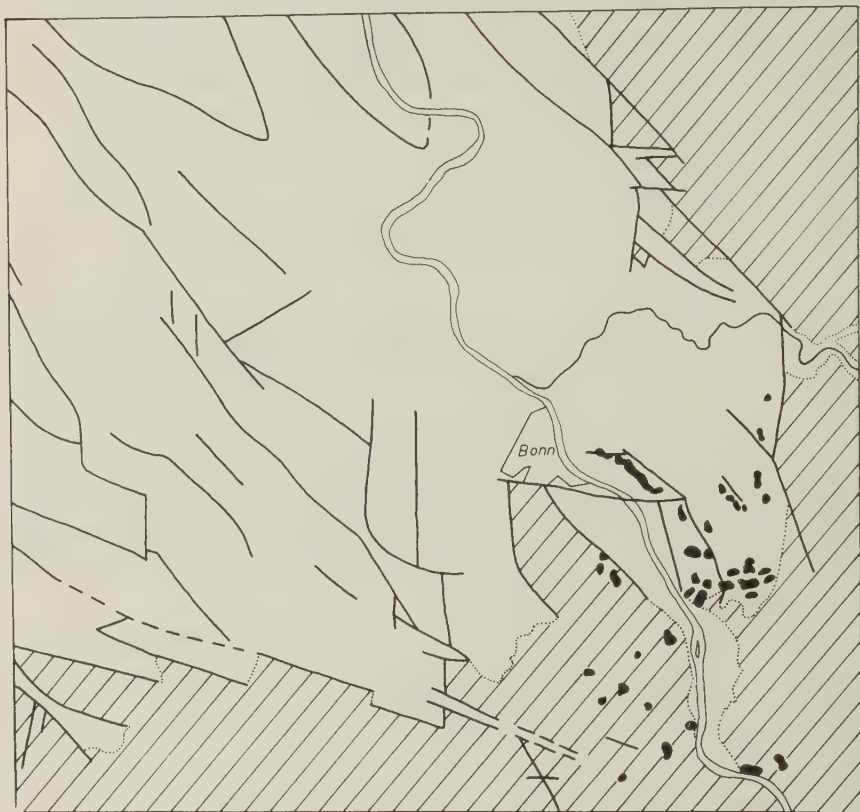


Abb. 1. Tektonik und Vulkanismus am Südennde der Kölner Bucht.

Die amtliche geologische Karte des Siebengebirges von G. BERG und O. BURRE weicht in der Gesamtdeutung des Vulkangebietes stark von der Darstellung von H. LASPEYRES ab. Nach LASPEYRES besteht es aus einer gedrängten Schar kleiner Quellkuppen oder freigelegter Krater- und Schlotfüllungen mit selbständigen Förderzentren und lokaler Eigengeschichte. BERG und BURRE halten dagegen die einzelnen Vorkommen für Teile eines kompliziert zusammengesetzten, heute tiefer freigelegten einheitlichen Vulkanes, bei dem das gangförmige Auftreten der Eruptivgesteine die Regel und die zentrische Einzelform als allerdings recht häufige Ausnahmeerscheinung anzusehen sei (Abb. 2). Sie faßten demnach die Trachyte des Schallenberges und Geisberges, der Jungfernhardt, des Lohrberges sowie die daran anschließenden Vorkommen am Lahrberg, Ölberg und Wasserfall zu O—W gerichteten, durch Störungen stellenweise versetzten Gangzügen zusammen. Die Verbreitung der Trachyte in dem NO verlaufenden Geländebereich von der Perlenhardt bei Ittenbach bis zum Drachenfels hängt sehr wahrscheinlich mit einem Spaltenzug zusammen. Man wird aber die engere Reihung der Trachytkuppen im östlichen Teil dieses Systems deshalb noch nicht als

Gangbildung ansehen können. Hiergegen sprechen strukturelle und petrographische Befunde. H. Cloos und E. Cloos (Cloos, H. u. Cloos, E.: Die Quellkuppe des Drachenfels am Rhein, ihre Tektonik und Bildungsweise. — Z. Vulk., XI, 1927, 33—40) wiesen durch Einmessung der Sanidinkristalle die Quellkuppenstruktur des Drachenfels-trachytes nach. Eine analoge Ausbildung ist nach der umlaufenden Fluidaltextur, die aus der Stellung von Sanidinen, flachen Fremdeinschlüssen, Porenzügen und der Mikroregelung der Grundmasse abgeleitet werden kann, jeweils für die einzelnen nach Osten folgenden Trachyte anzunehmen. Sie weisen außerdem solche Unterschiede der Zusammensetzung auf, daß man sie für Einzeleruptionen halten muß.

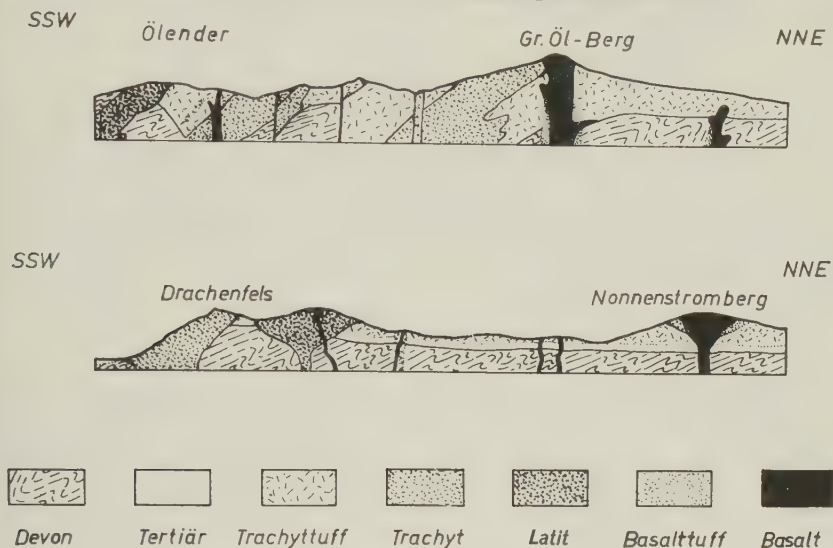


Abb. 2. Aufbau des Siebengebirges nach LASPEYRES (unten) und BERG (oben).

Die vulkanische Tätigkeit wurde im Gebiete des Siebengebirges mit der Förderung von Trachyttuffen eingeleitet. In das ursprünglich wohl einige hundert Meter hohe Tuffgebirge drangen Trachyte, Latite und Alkalibasalte ein. Aus den Verbandsverhältnissen der Gesteinsarten ergibt sich, daß die Eruptionsfolge Trachyt-Latit-Alkalibasalt im gesamten Siebengebirge eingehalten ist.

Das Alter des Siebengebirgsvulkanismus läßt sich noch nicht sicher angeben. Die tonig-kiesigen Liegendschichten und die Hangendtone der Trachyttuffe und Basalte haben große Ähnlichkeit mit dem Liegenden und Hangenden der trachytischen und basaltischen Gesteine des Westerwaldes. Man wird daher den Vulkanismus beider Gebiete vorläufig als ungefähr gleichalterig ansehen können. W. AHRENS (AHRENS, W.: Überblick über den Aufbau des Westerwälder Tertiärs, mit besonderer Berücksichtigung der stratigraphischen Stellung der vulkanischen Gesteine. — Fortschr. Miner., 35, 1957, 109—116) stellt die Westerwälder Trachyttuffe in das Oberoligozän (Mittelchatt). Die basaltischen Eruptionen dauern nach ihm bis zum Untermiozän und verzettelt vielleicht bis zum Pliozän an.

## II. Aufschlüsse und Gesteine

Das Siebengebirge wurde im Jahre 1900 Naturschutzgebiet. Dies hatte zur Folge, daß die vordem hier umgehende rege Steinbruchindustrie vollständig zum Erliegen kam. Die aus jener Zeit noch vorhandenen Aufschlüsse sind inzwischen stark verfallen oder verwachsen und geben nur in wenigen Fällen noch gute Einblicke in die Lagerungsweise und Verbandsverhältnisse der vulkanischen Bildungen. Unter den ge-

gebenen Verhältnissen wurde die Exkursionsroute in erster Linie so gewählt, daß einige der wichtigsten Gesteinstypen des Siebengebirges vorgeführt werden können.

In der Vulkanitassoziation des Siebengebirges ist eine schwächer und eine stärker alkalische Gesteinsreihe ausgebildet. Zur ersten Reihe gehören:

Quarztrachyt	: Drachenfels
Trachyt	: Lohrberg, Eugenienruhe
Quarzlatit	: Stenzelberg, Wolkenburg
Latit	: Himmerich bei Honnef
mangeritischer Latit	: Markhubel bei Aegidienberg
Sanidinbasalt	: Broderkonsberg bei Honnef

zur zweiten Reihe:

Alkalitrachyt	: Hoheburg, Köhlsbrunnen
Foidtrachyt	: Gänge an der Löwenburg
Foidlatit	: Löwenburg
Basanit	: Gang im Rhöndorfer Tal

Die Mehrzahl der Siebengebirgsgesteine gehört zur Reihe Quarztrachyt-Sanidinbasalt. Sie ist durch viele Übergänge sehr vollständig entwickelt. Die Gesteine der Reihe Alkalitrachyt-Basanit sind mit Ausnahme des Arfvedsonit-Trachytes der Hoheburg nur im engeren Gebiet der Löwenburg verbreitet. Die Alkalibasalte des Siebengebirges mit Olivin, Augit, Ti-Magnetit, Plagioklas sowie Sanidin und Nephelin (oder chemisch entsprechender Glasbasis) stehen teils der ersten, teils der zweiten Reihe nahe.

In der Reihenfolge des Exkursionsweges werden aufgesucht:

### 1. Basaltsteinbruch Dächelsberg bei Niederbachem

Der Steinbruch zeigt die im Siebengebirge und in seiner Umgebung am häufigsten vorkommende Ausbildungsform der Basaltkörper als Trichterkuipen. Durch die Säulenstellung ist die zur Tiefe einsetzende Verjüngung angedeutet. Die Basaltoberfläche wurde durch mehrere in die ehemalige Trachyttuffüberdeckung aufgedrungene Apophysen unruhig gestaltet. In den Taschen zwischen den Basaltaufragungen ist verwitterter Trachyttuff erhalten. Das Gestein des Dächelsberges gehört zu den am Mittelrhein verbreiteten Alkalibasalten mit Einsprenglingen von Olivin, Augit, Titanagut und einer Grundmasse aus Augit, Ti-Magnetit, Plagioklas und Glas (pot. Sanidin und Nephelin). Es enthält als Einschlüsse Gangquarz, umgebildeten tertiären Ton mit Neubildungen von Sillimanit und Spinell, stark verglasten Trachyt vom Typus des Drachenfelstrachyt, der danach im Raum des Dächelsberges im Untergrund ansteht, (X)Olivinknollen mit Bronzit und Chromdiopsid, Augitaggregate (z. T. durch Umbildung der Olivinknollen entstanden) und Magnetkies.

### 2. Arfvedsonit-Trachyt der Hoheburg

Chem. Zusammensetzung (Gew.-%)	Mineralbestand (ber. Vol.-%)	
SiO <sub>2</sub> . . . . . 66,26		
TiO <sub>2</sub> . . . . . 0,19	Sanidin . . . . . 93,6	(or 32 ab 64 an 4)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 17,17		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 1,55	Arfvedsonit . . . . . 5,7	
FeO . . . . . 0,22	Biotit . . . . . 0,2	
MnO . . . . . 0,31	Ti-Magnetit . . . . . 0,1	
CaO . . . . . 1,03	Hämatit . . . . . 0,3	
MgO . . . . . 0,44	Apatit . . . . . Sp.	
Na <sub>2</sub> O . . . . . 7,52	Zirkon . . . . . 0,1	
K <sub>2</sub> O . . . . . 5,19		100,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . . nicht nachweisbar		
CO <sub>2</sub> . . . . . nicht nachweisbar		
Cl . . . . . nicht nachweisbar		
SO <sub>3</sub> . . . . . 0,16		
H <sub>2</sub> O+ . . . . . 0,05		
		100,09

Anal.: FRESNIUS, Wiesbaden 1954.

Die aus Alkalitrachyt bestehende Kuppe der Hoheburg liegt ungefähr 1 km süd-östlich von Berkum. Das Gestein ist durch zwei NS und ONO—O streichende Kluftsysteme in massige Pfeiler zerteilt. Der Na-Sanidin tritt als Einsprenglinge, Einsprenglingsaggregate und als Hauptanteil der Grundmasse auf. Er weist so starke Protoklase auf, daß der Trachyt trotz seiner porphyrischen Struktur äußerlich gleichmäßig feinkörnig erscheint. In seiner weißen Masse ist die blauschwarze Hornblende fleckig verteilt. Mikroskopisch erweisen sich die Flecken als dendritartig zwischen den Sanidinen verzweigte Aggregate, die in größeren Partien einheitlich auslöschten. Nach der Verwachsung ist die Hornblende jünger als der Sanidin. Sie gehört nach ihrem Chemismus und der Optik zur Arfvedsonit-Reihe. Das bisher Riebeckit-Trachyt (Laspeyres, Zirkel) oder Arfvedsonit-(Riebeckit-)Trachyt (Rosenbusch) genannte Gestein ist danach Arfvedsonit-Trachyt.

### 3. Quarztrachyt und latitischer Quarztrachyt des Drachenfels

Chem. Zusammensetzung (Gew.-%)

Quarztrachyt Loc.: „Am Steinchen“	latitischer Quarztrachyt Stbr. unterh. Gipfel
SiO <sub>2</sub> . . . . . 62,76	62,38
TiO <sub>2</sub> . . . . . 1,05	0,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 15,69	17,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 3,07	3,42
FeO . . . . . 1,55	0,30
MnO . . . . . 0,12	0,14
CaO . . . . . 3,74	3,20
MgO . . . . . 1,53	1,51
K <sub>2</sub> O . . . . . 4,10	4,02
Na <sub>2</sub> O . . . . . 4,74	5,24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . . 0,25	0,24
CO <sub>2</sub> . . . . . 0,23	0,09
SO <sub>3</sub> . . . . . 0,03	0,11
ZrO <sub>2</sub> . . . . . 0,02	n. best.
Cl . . . . . 0,10	—
H <sub>2</sub> O— . . . . . 1,40	0,43
H <sub>2</sub> O+ . . . . . 0,34	1,42
<u>100,72</u>	<u>100,44</u>

Anal.: FRESSENIUS,  
Wiesbaden, 1947

Anal.: HELMERS, Pr. Geol. L. A., 1935

Zusammensetzung der Einsprenglings-Sanidine (Gew.-%):

SiO <sub>2</sub> . . . . . 64,38	64,42	Mittel:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 19,37	19,43	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 0,92	0,74	or . . . . . 46,6
MgO . . . . . 0,19	—	ab . . . . . 48,0
CaO . . . . . 1,04	0,98	an . . . . . 4,9
BaO . . . . . —	0,55	ce . . . . . 0,5
Na <sub>2</sub> O . . . . . 5,57	5,44	
K <sub>2</sub> O . . . . . 8,10	8,12	
<u>99,57</u>	<u>99,68</u>	

Anal.: ENGELS, 1936.



Mineralbestand	„Am Steinchen“		Stbr. unterh. Gipfel	
	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
	gem. Einsprengl.	ber.	gem. Einsprengl.	ber.
Quarz + Tridymit	0,4	13,0	1,2	10,2
Sanidin . . . .	8,5 (ab 51)	49,8 (ab 54)	8,5 (ab 47)	46,6 (ab 51)
Plagioklas . . . .	20,0 (an 31)	22,2	16,7 (an 32)	34,1
Biotit . . . . .	2,3	5,2	2,0	3,1
diops. Augit . .	2,3	5,3	—	—
Chlorit . . . . .	—	—	1,6	2,7
Erz . . . . .	1,9	1,9	1,7	1,7
Apatit . . . . .	0,3	0,5	0,1	0,5
Titanit . . . . .	0,6	0,6	0,2	0,9
Zirkon . . . . .	Sp.	—	Sp.	—
Kalzit . . . . .	0,3	0,5	Sp.	0,2
Montmorillonit .	Sp.	1,0	—	—
Grundmasse . .	63,4	—	68,0	—
	100,0	100,0	100,0	100,0

Der Trachyt des Drachenfels ist durch die Eintiefung des Rheintales in einer Höhe von 260 m freigelegt. In seiner frischesten Ausbildung an dem „Am Steinchen“ genannten Vorsprung am SW-Fuß des Berges ist er blaugrau, in den höher gelegenen Aufschlüssen hellgrau bis gelblich hellgrau. Die Farbänderung wird vielleicht z. T. auf Einflüsse des Tertiärklimas zurückzuführen sein. Das Gestein hat sich aber auch ursprünglich in den unteren und oberen Partien etwas verschieden entwickelt. Als mafische Silikate treten in den tieferen Teilen der Kuppe diops. Augit und Biotit, höher nach oben Biotit und Chlorit auf. Der Chlorit bildet Pseudomorphosen nach Augit-Einsprenglingen und ist Bestandteil der Grundmasse. Die Gesamtmenge der Mafite ist unten größer als oben, was auch in den chemischen Analysen zum Ausdruck kommt. Daraus läßt sich eine schwache vertikale Differenzierung ableiten.

Durch die Anreicherung flüchtiger Bestandteile, unter denen  $H_2O$  eine größere Rolle spielte, wurde der Einsprenglingsaugit in den höheren Partien des Trachyt chloritisiert. In der Grundmasse bildete sich primärer Chlorit anstelle von diops. Augit, wie er in der Grundmasse im unteren Gestein auftritt. Durch die primäre Chloritbildung blieb Kalzium für eine Plagioklaskristallisation in der Grundmasse frei. Im Quarztrachyt vom „Steinchen“ stimmt die gemessene Menge der Einsprenglingsplagioklase ungefähr mit dem berechneten Gesamtplagioklasgehalt überein. Im chlorithaltigen Trachyt bildete sich dagegen auch in der Grundmasse noch ein merklicher Anteil Plagioklas. Hierdurch wurde das Verhältnis Sanidin : Plagioklas unter Erniedrigung des Albitgehaltes der Sanidine zugunsten des Plagioklas verschoben und eine heteromorphe Entwicklung zu latitisch-trachytischer Gesteinsausbildung herbeigeführt.

Auf die Wirksamkeit flüchtiger Bestandteile in den höheren Teilen des Drachenfels weisen auch die nach oben an Zahl und Größe zunehmenden Drusen hin, auf deren Wandungen Quarz, Tridymit, Hämatit, Desmin, Montmorillonit, Kalzit und Manganoxyhydrate kristallisierten.

Der unter den Einsprenglingen aufgeführte Quarz und Tridymit tritt in Drusen auf. Der größte Teil des Quarzes befindet sich in der Grundmasse. In den Proben vom „Steinchen“ ließen sich röntgenographisch  $10,5 \pm 0,5\%$  bestimmen.

Die bis 4 cm großen Einsprenglingssanidine sind in der Mehrzahl nach (010) tafelige Karlsbader Zwillinge. NÖSE gab 1789/90 diesen Kristallen vom Drachenfels wegen ihrer Form den Namen Sanidin. Seltenerer Einkristalle sind nach a gestreckt und besitzen Orthoklashabitus. Aus der im gesamten Gesteinskörper verfolgbaren Parallelanordnung der Sanidine haben H. und E. CLOOS die frühere Form der Querkuppe rekonstruiert. Sie wäre danach heute ungefähr 80 m tief abgetragen (Abb. 3).



Abb. 3. Karte und OW-Schnitt des Drachenfels (nach H. Cloos).

## 4. Quarzlatit des Stenzelberg

Chem. Zusammensetzung (Gew.-%)	Mineralbestand (ber. Vol.-%)
SiO <sub>2</sub> . . . . . 56,65	Quarz + Tridymit . . . 7,1
TiO <sub>2</sub> . . . . . 1,16	Sanidin . . . . . 36,7 (ab 40)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 18,70	Plagioklas . . . . . 32,1 (an 46)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 5,80	Biotit . . . . . 1,8
FeO . . . . . 1,23	Hornblende . . . . . 8,2
MnO . . . . . 0,15	Augit . . . . . 1,7
CaO . . . . . 5,17	Magnetit . . . . . 3,3
MgO . . . . . 1,59	Apatit . . . . . 0,8
Na <sub>2</sub> O . . . . . 3,54	Kalzit . . . . . 0,1
K <sub>2</sub> O . . . . . 4,17	Montmorillonit . . . . 8,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . . 0,44	
CO <sub>2</sub> . . . . . 0,03	
Cl . . . . . Sp.	
SO <sub>3</sub> . . . . . 0,04	
H <sub>2</sub> O+ . . . . . 1,79	
	100,0
100,46	

Anal.: FRESSENIUS,  
Wiesbaden, 1952.

Durch den hohen Gehalt an Einsprenglingen von Augit, Hornblende, Biotit und Plagioklas, die bis über 50 Vol.-% betragen können, erscheint der Latit körnig. Der Tridymit tritt nesterweise in der Grundmasse auf, vereinzelt auch auf den Wänden kleiner Drusen. Die Kerne der Einsprenglingsplagioklase sind meist in Montmorillonit und Kalzit umgebildet. Montmorillonit findet sich auch in Poren und feinen Rissen. Bis mehrere Zentimeter große Einzelkristalle und Nester von Hornblende treten häufig auf. Eine Eigentümlichkeit des Stenzelberg-Latit sind Gesteinspartien mit zylindrisch-schaliger Absonderung. Diese wurden beim Abbau umgangen und blieben als turmartige Reste stehen.

## 5. Profil des Weilberg

Der Aufschluß am Weilberg ist mehrfach beschrieben worden (neben der eingangs angeführten Literatur noch H. Croos: „Einführung in die Geologie“, Berlin 1936, S. 65 und Geol. Rdsch., **35**, 1947, 33—35).

Vom Basaltstock im östlichen Teil des Steinbruches ist ein 30—50 m mächtiger Lagergang nach NW zwischen geschichteten Trachyttuff, der noch von Latittuff überlagert wird, eingedrungen. Die Tuffdecke wurde aufgewölbt und in Schollen zerlegt. Am Kontakt ist der Trachyttuff gerötet. Ein basaltischer Nachschub drang als Gang durch die Basaltdecke und weitete sich beim Eintritt in den hangenden Tuff zu einem mit Blockwerk gefüllten Trichter aus. Zwischen dem Hauptstock und dem aus Trachyt- und Latittuff bestehenden Nebengestein ist stellenweise blockreicher, braunroter Basalttuff, sog. Grenztuff, erhalten.

## 6. Trachyt des Lohrberg

Chem. Zusammensetzung (Gew.-%)	Mineralbestand (ber. Vol.-%)
Loc. Ölend Erp. Kopf	Ölend Erp. Kopf
SiO <sub>2</sub> . . . . . 59,40 58,61	Quarz . . . . . 5,5 5,0
TiO <sub>2</sub> . . . . . 1,83 1,61	Sanidin . . . . . 64,3 (ab 59) 54,4 (ab 55)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 16,83 17,02	Plagioklas . . . . . 17,3 (an 32) 25,0 (an 31)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 5,63 4,92	Biotit . . . . . 3,6 3,6
FeO . . . . . 0,56 1,05	diops. Augit . . . 3,3 6,3
MnO . . . . . 0,10 0,13	Erz . . . . . 3,3 3,3
CaO . . . . . 3,19 4,11	Apatit . . . . . 0,8 1,0
MgO . . . . . 0,98 1,43	Titanit . . . . . 1,9 0,4
K <sub>2</sub> O . . . . . 4,51 4,18	Montmorillonit . . — 1,0
Na <sub>2</sub> O . . . . . 5,48 5,27	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . . 0,41 0,50	100,0 100,0
H <sub>2</sub> O+ . . . . . 0,75 0,48	
H <sub>2</sub> O— . . . . . 1,29 0,85	
100,46 100,16	

Anal.: Ölend: HALLER  
Erp. Kopf: HEUSELER  
Pr. Geol. L. A. 1935

Im Steinbruch am Nasse-Denkmal auf der Nordseite des Berges ist die mit 40 bis 45 Grad gegen Süden einfallende Auflagerung des Trachyt auf Trachyttuff freigelegt. Der Tuff ist reich an Bruchstücken aus dem devonischen Untergrund. Vom Kontakt zum Berg hinan nimmt die Körnigkeit des Trachytes zu. Vom Drachenfels-Trachyt ist er äußerlich durch das seltenere Auftreten von Sanidin-Einsprenglingen unterschieden. Aggregate aus Plagioklas treten als weiße Flecken hervor. Gröberkörnige Einschlüsse enthalten die gleichen Bestandteile wie der Trachyt.

### 7. Gesteine der Löwenburg

An der Löwenburg und in ihrer näheren Umgebung treten folgende Gesteine auf:

- a) Sodalith—Ägirin—Trachyt, Gang am Kühlsbrunnen NW der Löwenburg
- b) Hauyn—Nephelin—Trachyt, Löwenburg, mittlerer Gang
- c) Dunkler Nephelin—Trachyt, Gang NW der Löwenburg
- d) Nephelin—Latit, Löwenburg, Gipfel
- e) Hauyn—Basanit, Gang W des Kühlsbrunnen.

Chem. Zusammensetzung (Gew.-%)

	a)	b)	c)	d)	e)
SiO <sub>2</sub> . . . . .	63,07	54,57	52,04	48,51	43,92
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,41	2,47	2,14	2,58	1,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	18,65	15,53	16,41	16,83	17,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,64	4,33	3,80	1,08	4,05
FeO . . . . .	0,15	2,20	3,42	5,57	3,94
MnO . . . . .	0,07	0,17	0,15	0,19	n. b.
CaO . . . . .	0,53	5,41	7,16	8,70	13,07
MgO . . . . .	0,21	2,83	3,91	6,30	8,16
K <sub>2</sub> O . . . . .	6,74	4,81	3,79	3,37	1,33
Na <sub>2</sub> O . . . . .	5,87	5,61	5,93	4,26	2,84
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	0,92	0,03	—	—
Cl . . . . .	0,08	0,01	0,09	Sp.	0,22
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,03	0,08	0,14	Sp.	0,47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,09	0,55	0,48	0,66	0,16
H <sub>2</sub> O+ . . . . .	1,58	1,11	0,27	1,27	2,82
H <sub>2</sub> O— . . . . .	1,22	—	—	0,09	—
	100,34	100,60	99,76	100,21	100,37

Anal.: a) HARDERS, 1935

b) FRESenius, Wiesbaden 1955

c) FRESenius, Wiesbaden 1955

d) HARDERS, 1935

e) BUSZ, 1904

Mineralbestand (ber. Vol.-%)

	a)	b)	c)	d)	e)
Glasbasis . . . . .	—	—	—	—	44,9
Sanidin . . . . .	84,8	63,3	49,9	25,4	—
Plagioklas . . . . .	—	11,1	11,9	25,8	—
Nephelin . . . . .	—	3,9	10,3	13,5	—
Sodalith . . . . .	1,3	—	—	—	—
Hauyn . . . . .	—	1,1	—	—	4,2
Biotit . . . . .	1,6	—	—	Sp.	—
Hornblende . . . . .	—	8,9	9,1	1,2	9,9
Ägirin . . . . .	2,6	—	—	—	—
Augit . . . . .	—	5,5	14,0	24,6	29,5
Olivin . . . . .	—	—	0,2	5,2	6,3
Erz . . . . .	0,3	2,9	3,4	2,9	1,9
Apatit . . . . .	0,2	1,1	1,1	1,4	0,6
Titanit . . . . .	0,2	—	—	—	—
Kalzit . . . . .	—	2,2	0,1	—	—
Chlorit . . . . .	—	—	—	—	—
Serpentin . . . . .	—	—	—	—	0,3
Montmorillonit . . . . .	9,0	—	—	—	—
Phillipsit . . . . .	—	—	—	—	2,4
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0



Das graue Hauptgestein der Löwenburg ist stellenweise gleichmäßig körnig und in manchen dieser Partien dem Essexit von Rongstok in Böhmen äußerlich ähnlich. Busz (Busz, C.: Heptorit, ein Hauyn-Monchiquit aus dem Siebengebirge am Rhein, N. Jb. Miner., II, 1904, 86—92) hielt es daher für ein gleichartiges Tiefengestein und die benachbarten Vorkommen für dessen hypabyssisches Ganggefolge. So bezeichnete er den Sodalith-Ägirin-Trachyt vom Kühltbrunnen als Sodalith-Bostonit und den Hauyn-Basanit als Hauyn-Monchiquit, dem er nach dem Siebengebirge den Namen Heptorit gab. Der Nephelin-Latit der Löwenburg ist, wie die meisten anderen Gesteine des Siebengebirges, in Trachyttuff eingedrungen. In dem kleinen Steinbruch an der Nordflanke des Berges durchbricht der dunkle Nephelin-Trachyt den helleren Hauyn-Nephelin-Trachyt. Der Hauyn-Basanit hat an seinem Nordende Teile des an ihn grenzenden Trachytes der Jungfernhardt und am Südende Fragmente der benachbarten Foidtrachytgänge aufgenommen. Die Löwenburg-Gesteine ordnen sich somit in die allgemeine Förderfolge des Siebengebirges ein. Sie sind in der Nähe der Erdoberfläche erstarrt und als Vulkanite anzusehen und zu benennen.

Zwischen dem Nephelin-Latit des Gipfels und dem randlich angrenzenden dunklen Nephelin-Trachyt bestehen im Chemismus und Mineralbestand Übergänge. Das gleichkörnige Gipfelgestein wird zum Kontakt hin zunehmend porphyrisch, ärmer an Olivin und reicher an Hornblende. Der dunkle Nephelin-Trachyt umgibt nach der Blockbedeckung der Hänge den Nephelin-Latit im Norden, Westen und Süden. LASPEYRES hält ihn für das Mantelgestein der Löwenburg, BERG dagegen für selbständige auf ihrer Nord- und Südseite aufgedrungene Gänge. Der dunkle Nephelin-Trachyt ist durch seinen Gehalt an Hornblende basaltisch grau bis schwarz. Auf den geologischen Karten von LASPEYRES und BERG ist er als Hornblende-Basalt eingetragen.

Der von LASPEYRES und BERG nach dem Hauptvorkommen am Brüngelsberg als Brüngelsberg-Andesit bezeichnete Nephelin-Trachyt bildet zwei längere Gänge am Osthang und einen kleineren Gang am Nordhang der Löwenburg. Die in seiner grauen Grundmasse auftretenden parallel geordneten Feldspat-Einsprenglinge sind Plagioklase.

Der Sodalith-Ägirin-Trachyt erstreckt sich als 300 m langer und bis 45 m breiter senkrechter Gang vom Forstdistrikt Lockemich bis zur Sohle des Rhöndorfer Tales. Er wird von einem gleichorientierten bis 1 m mächtigen Basaltgang durchsetzt. Die strenge Regelung der Grundmassen-Sanidine verleiht dem blaugrünen bis gelblich grünen Gestein einen schwachen Seidenglanz. Die auf manchen Bruchflächen zahlreich auftretenden rundlichen Eintiefungen entstanden durch Herauslösen des Sodalith. Der Cl-Wert der Analyse entspricht nicht dem ursprünglich höheren Sodalithgehalt.

LASPEYRES beobachtete den Hauyn-Basanit als Auflagerung in 4—5 m Länge und 0,7 m Dicke über dem Trachyt der Jungfernhardt an der südlichen Wegeböschung im Rhöndorfer Tal etwas oberhalb der beiden Foidtrachytgänge am Kilometerstein 2,3. Heute ist das Vorkommen nur noch durch Basaltstücke im Gehänge angedeutet. BERG hat es auf der geologischen Karte als Hornblende-Basalt bezeichnet. Eine wenige Meter breite Basaltaufragung am Ostende des südwestlichen Latitganges besteht ebenfalls aus Hauyn-Basanit. Er stimmt in seiner Ausbildung so weitgehend mit dem Gestein am Talweg überein, daß man beide als Teile eines NW—SO verlaufenden Ganges ansehen kann. Die modale Zusammensetzung des feinkörnigen Hauyn-Basanit wechselt in den Dünnschliff-Proben recht stark. Es scheint, daß mit der Abnahme des Glases eine Verminderung der Hornblende und eine Zunahme des Augit verbunden ist. Vereinzelt treten im Gestein bis einige Zentimeter große Hornblenden und Einschlußaggregate von Hornblende auf.

## B. Exkursion vom 10. bis 12. September 1960

### Quartärer Vulkanismus der Eifel

#### a) Laacher Vulkangebiet

#### I. Vulkanologisch-petrologische Übersicht

##### Geologische Karten:

- AHRENS, W.: Geologische Karte, Bl. Burgbrohl, 1928.  
 AHRENS, W.: Geologische Karte, Bl. Mayen, 1930.  
 AHRENS, W. u. QUIRING, H.: Geologische Karte, Bl. Neuwied, 1929.  
 QUIRING, H. u. ZIMMERMANN, E.: Geologische Karte, Bl. Bassenheim, 1930.  
 MITSCHERLICH, E.: Geognostische Karte der vulkanischen Eifel, 1865.

##### Literatur (neuere Gesamtdarstellungen):

- BRAUNS, R.: Die Mineralien der Niederrheinischen Vulkangebiete, Stuttgart, 1922.  
 AHRENS, W.: Geologisches Wanderbuch durch das Vulkangebiet des Laacher Sees in der Eifel, Stuttgart, 1930.  
 FRECHEN, J.: Der Rheinische Bimsstein, Wittlich, 1953.  
 HOPMANN — FRECHEN — KNETSCH: Die vulkanische Eifel, 2. Aufl., Bonn, 1959.

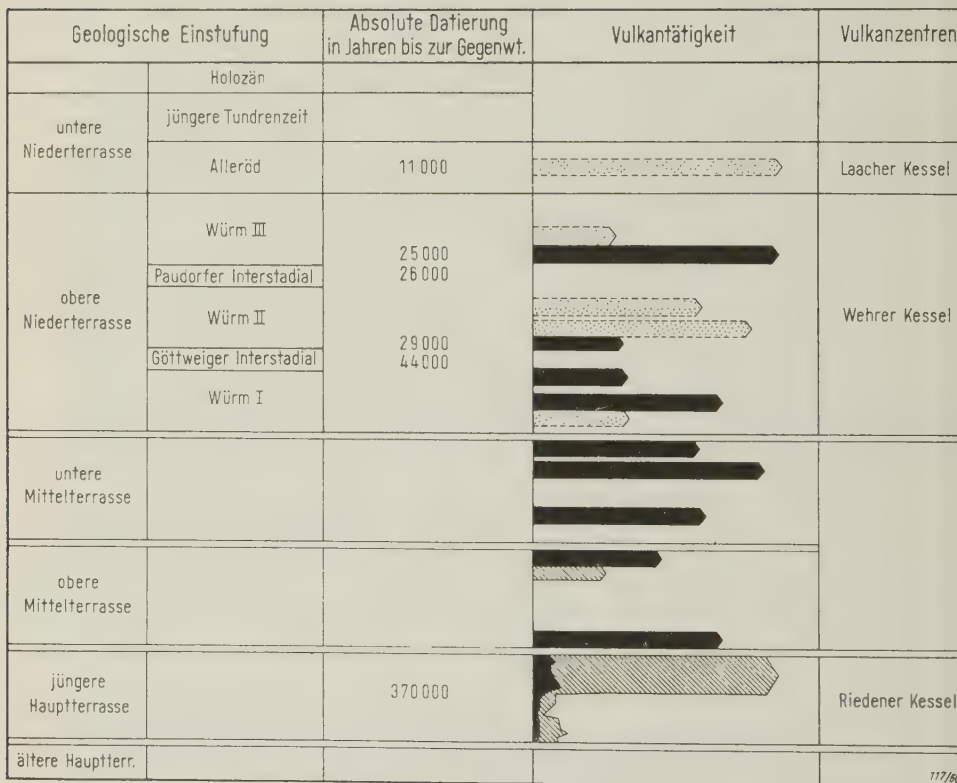
Das junge Alter des Laacher Vulkanismus war schon frühzeitig an der Auflagerung der Förderprodukte auf quartäre Terrassen und Talböden erkannt worden. Eine genauere Zeitskala der einzelnen Eruptionsphasen ließ sich durch die Untersuchung der vulkanischen Einschaltungen in den fluviatilen und äolischen Quartärsedimenten des Mittelrheingebietes aufstellen. Sie ergab, daß die Vulkantätigkeit kurz vor der Aufschotterung der jüngeren Hauptterrasse begann und mit Unterbrechungen bis zum Alleröd andauerte (Abb. 4). Sie erstreckte sich damit über einen Zeitraum von ungefähr 350 000 bis 400 000 Jahren. Im Laufe dieser langen Förderzeit haben sich die Ausbruchszentren von der oberen Nette (Kempenich—Rieden—Mayen) nach Osten bis zum Hauptabbruch der Eifel (Wehrer Kessel—Laacher See—Frauenkirch) verlagert. Einzelne Vorposten reichen bis an den SW-Rand des Rheintales. Zwischen der Intensität der quartären Tektonik, der vulkanischen Aktivität und den Graden der Magmen-differenzierung bestehen enge Zusammenhänge. Die Ausbrüche setzten zu dem Zeitpunkt ein, als die Hebung des Rheinischen Schiefergebirges sich während der Günz-Eiszeit verstärkte und der Rhein sein Engtal einzuschneiden begann. Die Magmen dieser frühen Förderphase hatten sich in der vorangegangenen, geologisch ruhigeren Zeit in der Tiefe zu starken Alkalimagmen entwickelt. Die effusive Reihe umfaßt Nosean-Leuzit-Phonolithe und die feldspatfreien Typen Schorenbergit, Leuzitophyr und Nephelinit. In den Phonolithtuffen finden sich als Auswürflinge die chemisch äquivalenten Subvulkanite Nosean-Foyait, Nephelin-Foyait, Cancrinit-Foyait, Riedenit sowie Tinguait und Augitite. Zusammen mit diesen Tiefenbildungen kommen plutonisch-körnige Karbonatite vor wie Sövit, Sanidin-Sövit, Nephelin-Sövit, Nosean-Sövit, Cancrinit-Sövit, Skapolith-Sövit, Biotit-Sövit und Augit-Sövit. Ihr Mineralbestand läßt erkennen, daß sie in engster Verbindung mit den Foyaiten entstanden sind.

Der aus Glimmerschiefern und Phylliten bestehende Dachkontakt des altquartären Magmas hat durch Stoffzufuhr intensive Veränderungen erfahren, die an den zahlreichen Auswürflingen von Schritt zu Schritt verfolgt werden können. Neben der von R. BRAUNS (1911) eingehend beschriebenen Umbildung der kristallinen Schiefer zu Sanidiniten läßt sich noch eine Entwicklung zu Gneis, Plagioklas-Gneis, Plagioklas-Aktinolith- und Plagioklas-Diopsid-Gesteinen feststellen. Bei der ersten wanderten Alkalien, vor allem Natrium, bei der letzten Natrium und Kalzium ein. Aus den Kristallisationszusammenhängen ergibt sich, daß die Natrium-Kalzium-Metasomatose vor der Natrium-Metasomatose wirksam war. Die Stoffzufuhr in das Kontaktgestein erfolgte aus dem Magma. Die Abfolge der Metasomatosen läßt daher Schlüsse auf innermagmatische Vorgänge zu. Der wichtigste bestand darin, daß Natrium aus tieferen in höhere Magmenbereiche wanderte und das Kalzium aus den Anorthitkomplexen verdrängte.

Dieses gelangte mit durchwanderndem Natrium z. T. in das Nebengestein. Verbleibendes Kalzium führte zu vermehrter Diopsidkristallisation auf Kosten des Olivinanteiles und zum Auftreten von Kalzit in den Spätphasen der Foyaitbildung.

Die altquartäre Magmatit-Assoziation des Laacher Vulkangebietes ist von den hellen bis zu den basischen Gesteinstypen frei von Plagioklas, reich an Pyroxen und arm an Olivin. Bei einer Karbonat-Syntexis im Sinne von DALY ließe sich die Zunahme des Pyroxen, die Abnahme des Olivin, die Anwesenheit von Kalzit und die Desilizierung verstehen. Die Theorie vermag jedoch das Verschwinden des Plagioklas und die hohen Alkaligehalte in der gesamten Gesteinsserie nicht zu erklären. Wenn man dagegen annimmt, daß das Magma alkalisiert wurde, lassen sich die innermagmatischen Vorgänge und die Metasomatosen in einen einfachen Zusammenhang bringen. Solange im Magma die Reaktion  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2 \text{Na} \rightarrow 2 (\text{NaAlSiO}_4) + \text{Ca}$  stattfand, wurde das Nebengestein alkalisiert und kalzisiert, nachher nur alkalisiert. Die Aufeinanderfolge ergibt sich daraus, daß der Plagioklas der kontaktmetasomatischen Gneise und Basite noch zu Sanidin umgewandelt wurde.

Gegenüber den altquartären peralkalischen Förderungen weisen die jüngeren Magmen eine geringere Alkalinität auf. Während der Würm-Eiszeit brachen im Areal des Wehrer Kessels mehrfach trachytische Bimstufte aus, während in der Umgebung

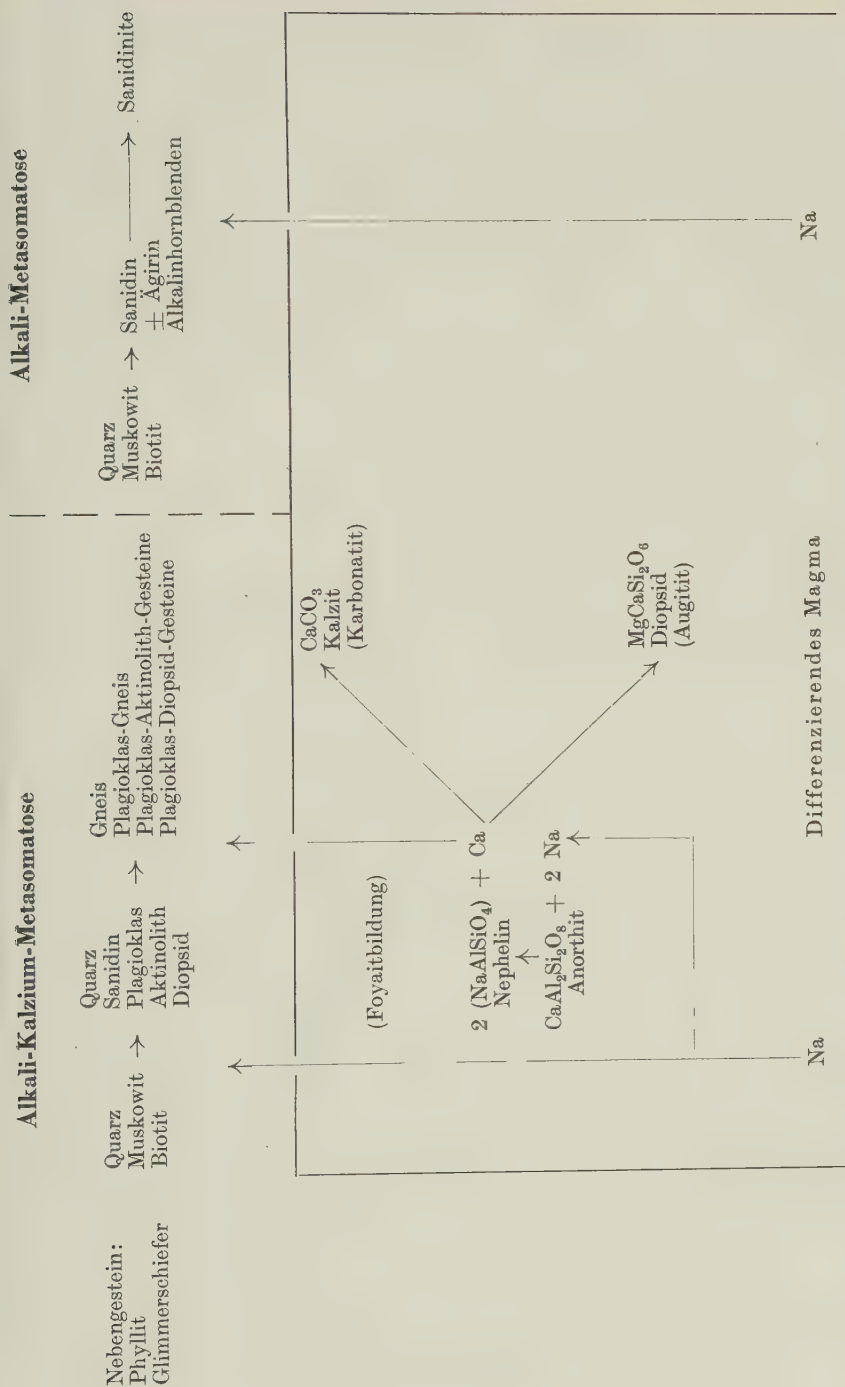


Bimstufte

Basalttufte und Basalte

Phonolithtufte und Phonolithe

Abb. 4. Zeitskala des Laacher Vulkanismus (FRECHEN, J.: Die Tufte des Laacher Vulkangebietes als quartärgeologische Leitgesteine und Zeitmarken. Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., 4, Krefeld 1959).



Altquartäre Magmendifferenzierung und Metasomatose im Laacher Vulkangebiet



des Laacher Sees starke Effusionen tephritischer Laven erfolgten. Basanitische Förderungen leiten von der altquartären zur jungquartären Eruptionsphase über. Zu der Vulkanitreihe Trachyt—Tephrit gehören als Tiefenbildungen Auswürflinge von Alkalisyenit, Syenit, Monzonit, Mangerit, Sanidin-Gabbro, Hauyn-Syenit, Hauyn-Essexit, Glimmerit, Hornblendit und Augitit. Am Kontakt der jungquartären Magmen kristallisierten die Glimmerschiefer und Phyllite bei geringerer Alkali-Zufuhr unter den Bedingungen der Pyroxen-Hornfels-Fazies um.

Die allerödzeitlichen Laacher Bimstufte weisen Übergänge von phonolithischer zu trachytischer bis tephritischer Zusammensetzung auf. Sie sind wahrscheinlich z. T. Aufschmelzprodukte der älteren in der Tiefe vorhandenen Foyaite.

Die absoluten Daten der Abb. 4 wurden für das Alleröd an Holzresten aus dem Laacher Bims nach der  $C^{14}$ -Methode (H. L. DE VRIES, Groningen; K. O. MÜNNICH, Heidelberg; MEYER-RUBIN, Washington), für die jüngere Hauptterrasse an Sanidinen aus den Phonolithuffen nach der K—Ar-Methode (J. F. EVERNDEN, G. H. CURTIS und R. KISTLER, Berkeley) ermittelt. Die Werte für das Göttweiger und Paudorfer Interstadial sind der Zusammenstellung von  $C^{14}$ -Daten nach H. GROSS, Eiszeitalter und Gegenwart, 1958, entnommen.

## II. Vulkanische Aufschlüsse und Profile

### 1. Tongrube Kärlich (Neuwieder Becken)

#### Tertiär—Quartär-Profil; Chronologie des Laacher Vulkanismus

In der Tongrube der Kärlicher Ton- und Schamottewerke Mannheim & Co. auf der Kettiger Höhe oberhalb Kärlich ist ein Tertiär—Quartär-Profil aufgeschlossen, das durch seine zahlreichen primären Tuffeinschaltungen Bedeutung für die stratigraphische Einordnung und Chronologie des mittelhessischen Vulkanismus besitzt.

Der tertiäre Sedimentton hat in dem durch den Abbau freistehenden Profil die in Abb. 7 angegebene Zusammensetzung.

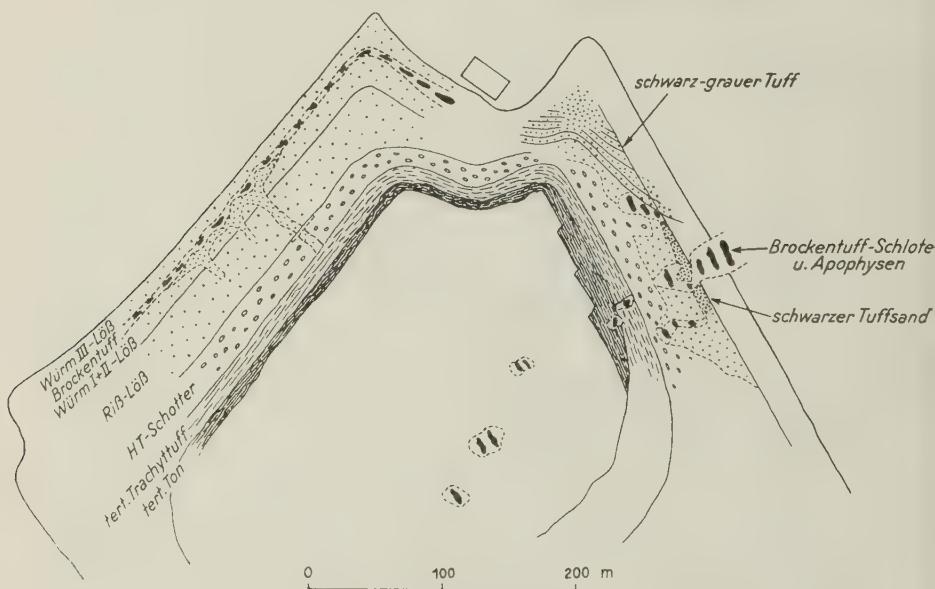


Abb. 5. Übersichtsprüf der Tongrube Kärlich (FRECHEN, J.: Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., 4, Krefeld 1959).

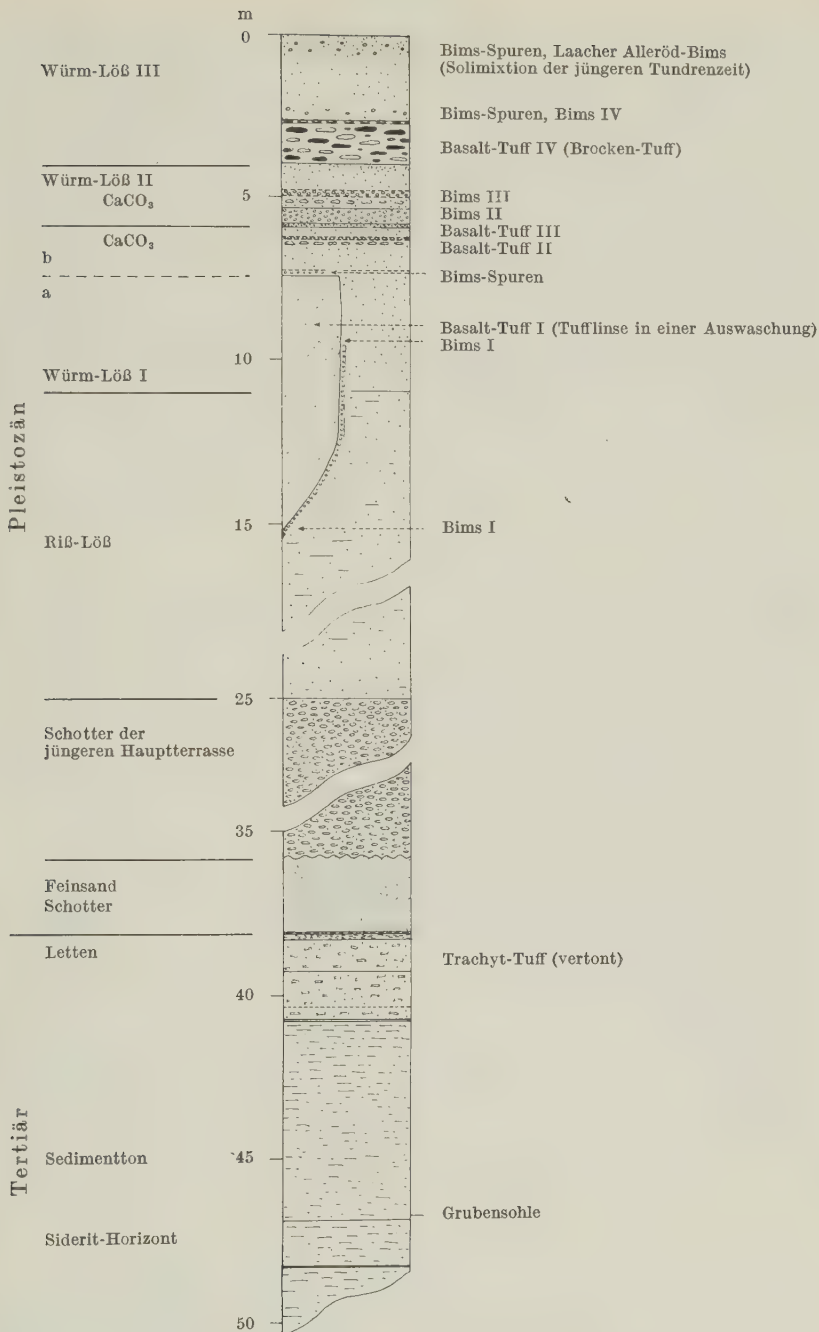


Abb. 6. Detailprofil der Tongrube Kärlich.

Über dem Ton lagern Trachyttuffe, die wahrscheinlich mit dem tertiären Vulkanismus des vorderen Westerwaldes in Zusammenhang stehen. Sie sind stark zu Tonmineralen umgebildet (Abb. 8). An ihrer Basis tritt in einer tonig-kohligen Zwischenlage als Neubildung das seltene Mineral Cattierit zusammen mit Melnikowit-Pyrit und Baryt auf [R. VILLWOCK, Bonn: Über eine Paragenese von Cattierit, Melnikowit-Pyrit und Baryt in der Tonlagerstätte Kärlich (Neuwieder Becken), N. Jb. Miner., im Druck].

Die Lettenschicht enthält noch mehrere dünne Tufflagen, die das Abklingen der tertiären Trachyterruptionen anzeigen.

Mit einer Kieslage wird die quartäre Sedimentserie eingeleitet. Der Kies und die darüber folgende Feinsandschicht sind noch vollkommen frei von magmatischen Bestandteilen aus dem Laacher Vulkangebiet.

Die Schotter der jüngeren Hauptterrasse enthalten erstmals basaltischen Augit und Ägirinaugit. Der basaltische Augit nimmt nach oben langsam, der Ägirinaugit in der oberen Hälfte des Schotterprofiles sprunghaft zu. Die Anteile von basaltischem Augit und Ägirinaugit entsprechen den Verhältnissen von Basalttuff und Phonolittuff im Abschnitt „Jüngere Hauptterrasse“ der Abb. 4. In ihnen spiegelt sich die Eruptionsfolge in der Umgebung des Riedener Kessels wider, wo nach anfänglicher Förderung von Basalttuff und Phonolittuff schließlich die Phonolittuffe stark überwiegen. Im oberen Nettetal lagern diese ältesten vulkanischen Bildungen des Laacher Gebietes auf Devon. Das Tuffmaterial wurde von der Nette verhältnismäßig schnell den Sedimenten des Rheines zugeführt. Durch das Auftreten der Pyroxene in den Schottern der Hauptterrasse ist der Beginn des Laacher Vulkanismus stratigraphisch festgelegt.

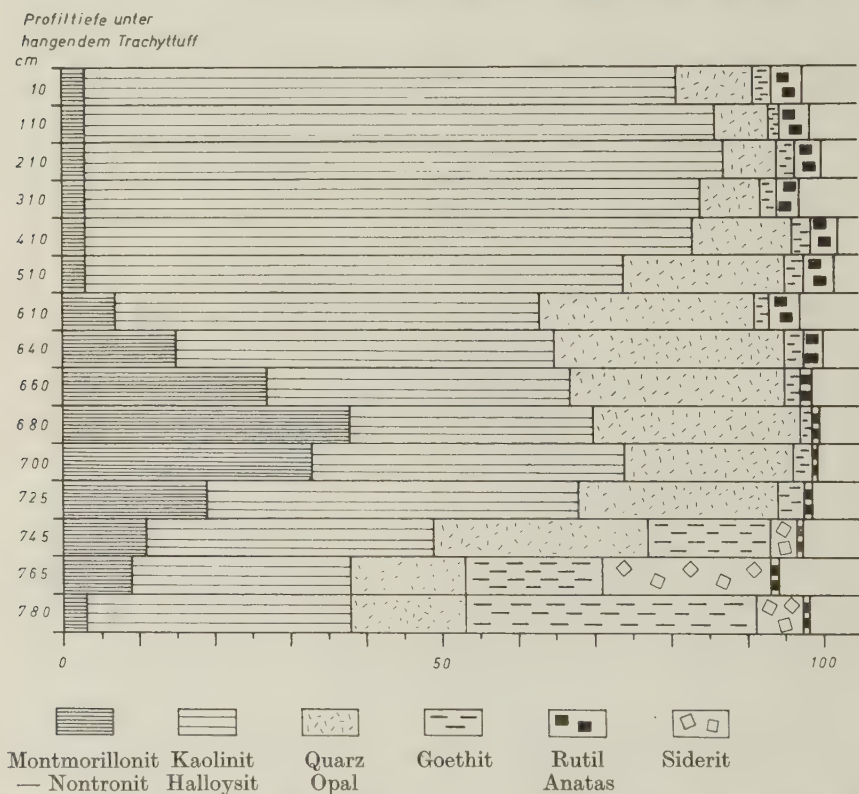


Abb. 7. Zusammensetzung des tertiären Tones von Kärlich (HEIDE, H.: Aufbau und Entstehung der Kärlicher Tonlagerstätte. Diss. Bonn, 1955).

Der Rißlöß ist stark umgelagert und läßt sich nur schwer gliedern. Er enthält keine Tuffeinschaltungen.

In dem Profil des Würmlöß, das in der NW-Ecke der Tongrube am vollständigsten ausgebildet ist, wechseln mehrfach Lagen von trachytischem Bimstuff mit Basalttuff. Die Bimstufte stammen aus dem Wehrer Kessel, die Basalttuffe z. T. wahrscheinlich aus der Wannengruppe bei Ochtdung, z. T. aus dem Bereich der Tongrube. Die Durchbruchsschlote des basaltischen Brockentuffs wurden beim Tonabbau verschiedentlich angeschnitten. Der Brockentuff läßt sich als Leitband für die Basis des Würmlöß III bis in das Rheinhessische Bergland, die Wetterau und den westlichen Vogelsberg verfolgen [FRECHEN, J.: Die basaltischen „Ausbläser“ von Kärlich (Neuwieder Becken) und die Verbreitung ihrer Tuffe, Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., 4, Krefeld 1959].

Auf dem Würmlöß III lagerte sich in der Mitte des Alleröd der Laacher Bims bis zu einer Höhe von 4 m ab. Er wurde während der jüngeren Tundrenzeit vollständig abgeweht und befindet sich nun auf sekundärer Lagerstätte, z. T. dem primären Bimsprofil aufliegend, an den sich nach Kärlich hinabziehenden Hängen des Neuwieder Beckens.

Profilhöhe über  
liegendem Sedimentton  
cm

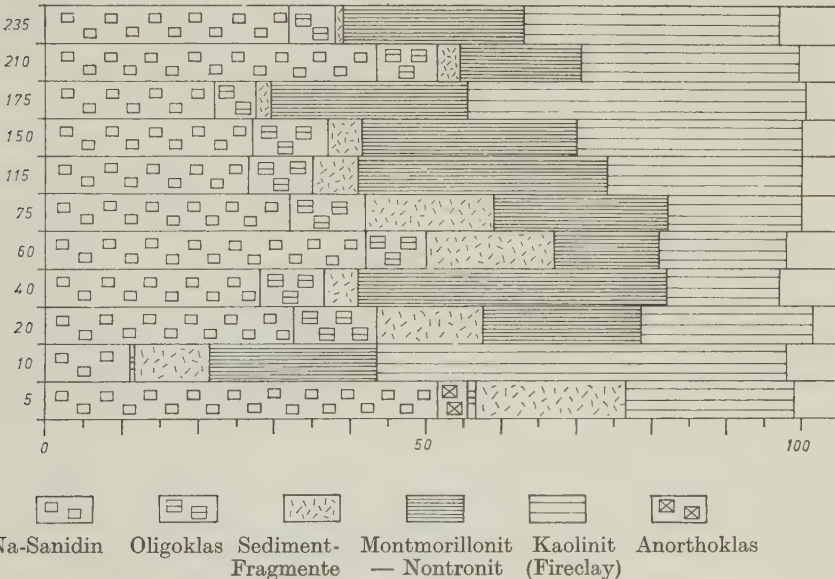


Abb. 8. Zusammensetzung der tertiären Trachyttuffe von Kärlich [VILLWOCK, R.: Die Tonmineralneubildungen in den tertiären Trachyttuffen von Kärlich (Neuwieder Becken). Diss. Bonn, 1959].

## 2. Profile der Bimstufte bei Plaidt und Nickenich

An den nördlich der Straße Andernach—Plaidt und südlich Nickenich anstehenden Bimsprofilen werden der Aufbau, die Gliederung, Herkunft und Verbreitung der Laacher Bimssteindecke und die Zusammensetzung des Bims erläutert. Die Bimsdecke ist aus mehreren Teildecken von verschiedener Herkunft und verschiedener Ablagerungsrichtung aufgebaut (Abb. 9). Die Profile wechseln daher von Ort zu Ort. An den Aufschlußstellen lagert zuunterst weißer Meerboden-Bims, darüber ein Band



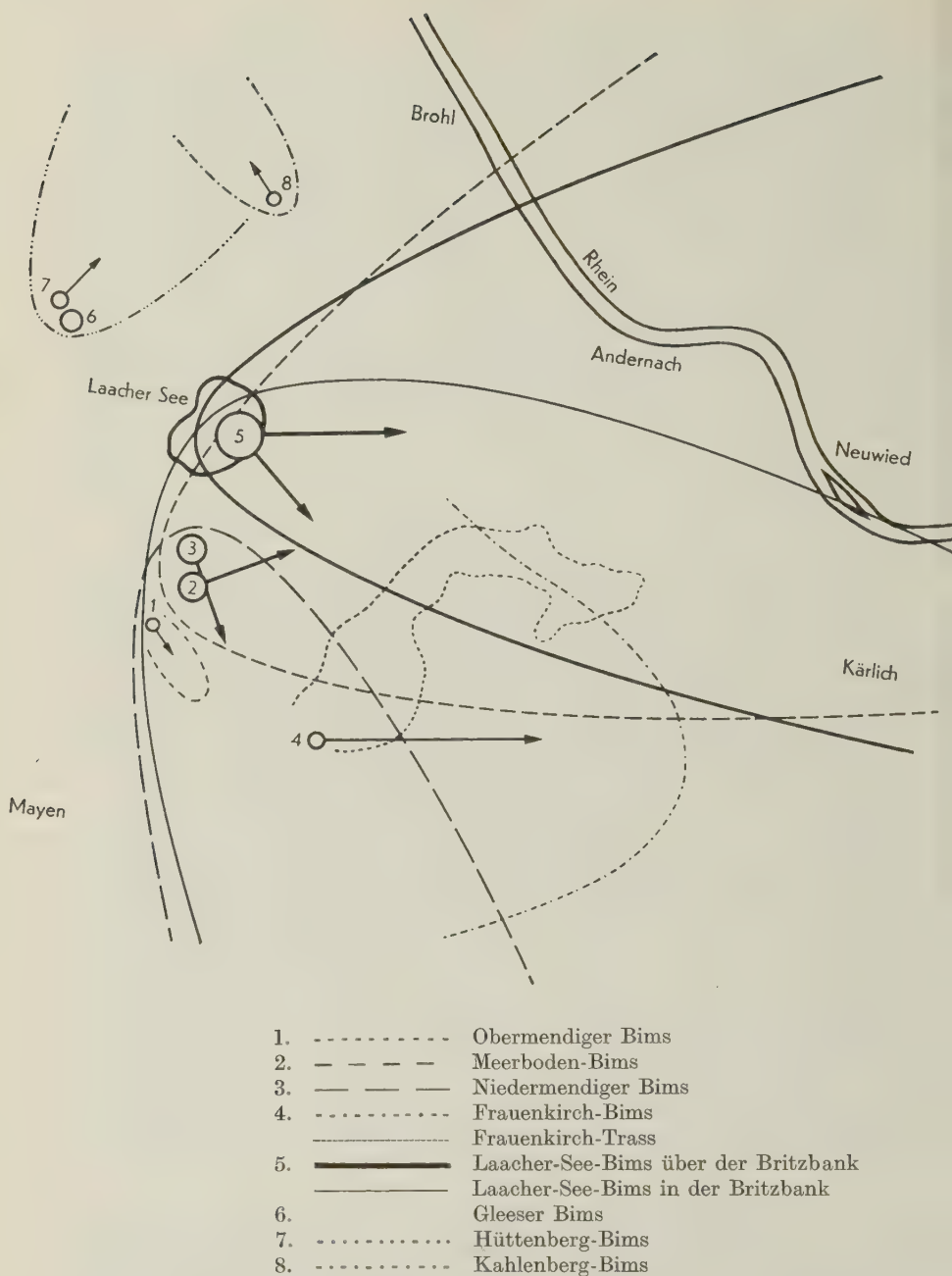


Abb. 9. Ausbruchsstellen, Streufächer und Wurfrichtungen der Laacher Bimstufte  
 (FRECHEN, J. in: Rheinische Bimsbaustoffe, Wiesbaden/Berlin 1956).

von Frauenkirch-Bims und die vollständige Serie des Laacher-See-Bims. Der Laacher-See-Bims weist von unten nach oben einen Übergang von phonolithischem zu foid-trachytischem, foidlatitischem und tephritischem Chemismus auf. Das Bims-Glas enthält als Einsprenglinge Sanidin, Plagioklas, Hauyn, Biotit, barkevikitische Hornblende, Ägirinaugit, Magnetit, Titanit und Apatit. Aus dem durchbrochenen Gebirge sind dem Bims Quarzkörner, Bruchstücke von Quarzit, Grauwacke, Tonschiefer und Basaltteilchen beigemischt. Die Farbe des Tuff wird entsprechend der sich ändernden Zusammensetzung nach oben durch die Zunahme der mafischen Minerale dunkler. Der Meerboden-Bims läßt sich bis auf den hohen Westwald, der Laacher-See-Bims bis nach Mecklenburg und bis zum Bodensee verfolgen (Abb. 10). Er bildet eine wichtige spätglaziale Zeitmarke, besonders für vegetationsgeschichtliche Untersuchungen.

### 3. Profil des Frauenkirch-Traß bei Krufthaus

Der Frauenkirch-Traß, benannt nach seiner Ausbruchsstelle bei Frauenkirch, südlich Niedermendig, ist als Staubfazies des Bims in die Bimsdecke eingeschaltet (Abb. 11). Aus seiner Ausbildungs- und Lagerungsweise geht hervor, daß er als Strom geflossen ist. Verkohlte Baumstämme zeigen an, daß die Temperatur bei der Ablagerung wenigstens 350–400 Grad betrug (SCHWEITZER, H. J.: Eiszeitalter und Gegenwart, 9, 1958, 28–48). Der Traß ist wahrscheinlich in Form einer aus Wasserdampf, heißen Gasen und festen Stoffen bestehenden Suspension hervorgequollen und in die Niederung des Bahner Baches geflossen. Seine Viskosität war derart, daß die leichten Bimsstücke und schwereren Schieferfragmente sich nach der Schwere trennen konnten. Die chemische und mineralische Zusammensetzung des Traß entspricht in seinen oberen noch lockeren Teilen (Asche) derjenigen des weißen Bimssteins, im Grundwasserbereich wurde ein Teil der Alkalien ausgelaugt. Der Tuff ist hier verfestigt (Stein), so daß noch tiefergreifende Veränderungen der Glassubstanz stattgefunden haben. Als Neubildungen lassen sich röntgenographisch Analcim und Chabasit nachweisen. Der Traß-Stein besitzt ein höheres Ionenaustauschvermögen als die Traß-Asche.



Abb. 10. Verbreitung der Laacher Bimsteine (FRECHEN, J.: Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., 4, Krefeld 1959).

### 4. Basaltischer Schichtvulkan der Kunksköpfe bei Wassenach

Die Kunksköpfe sind dem älteren, von einem Lavastrom durchbrochenen Ringwall des Lummerfeldes als jüngere Vulkane aufgesetzt. Im nördlichen Abbau ist der schichtige Aufbau durch wechselnde Lagen von Wurfslacken und Schweißslacken gut ausgeprägt. In zweidrittel Höhe lagert eine mächtige Lavamasse. Bei dem jetzigen Stand des Abbaues läßt sich noch nicht entscheiden, ob es sich um eine Kraterfüllung oder eine schräggestehende Lavaplatte handelt. Das Gestein ist Leuzit-Nephelin-Basanit.

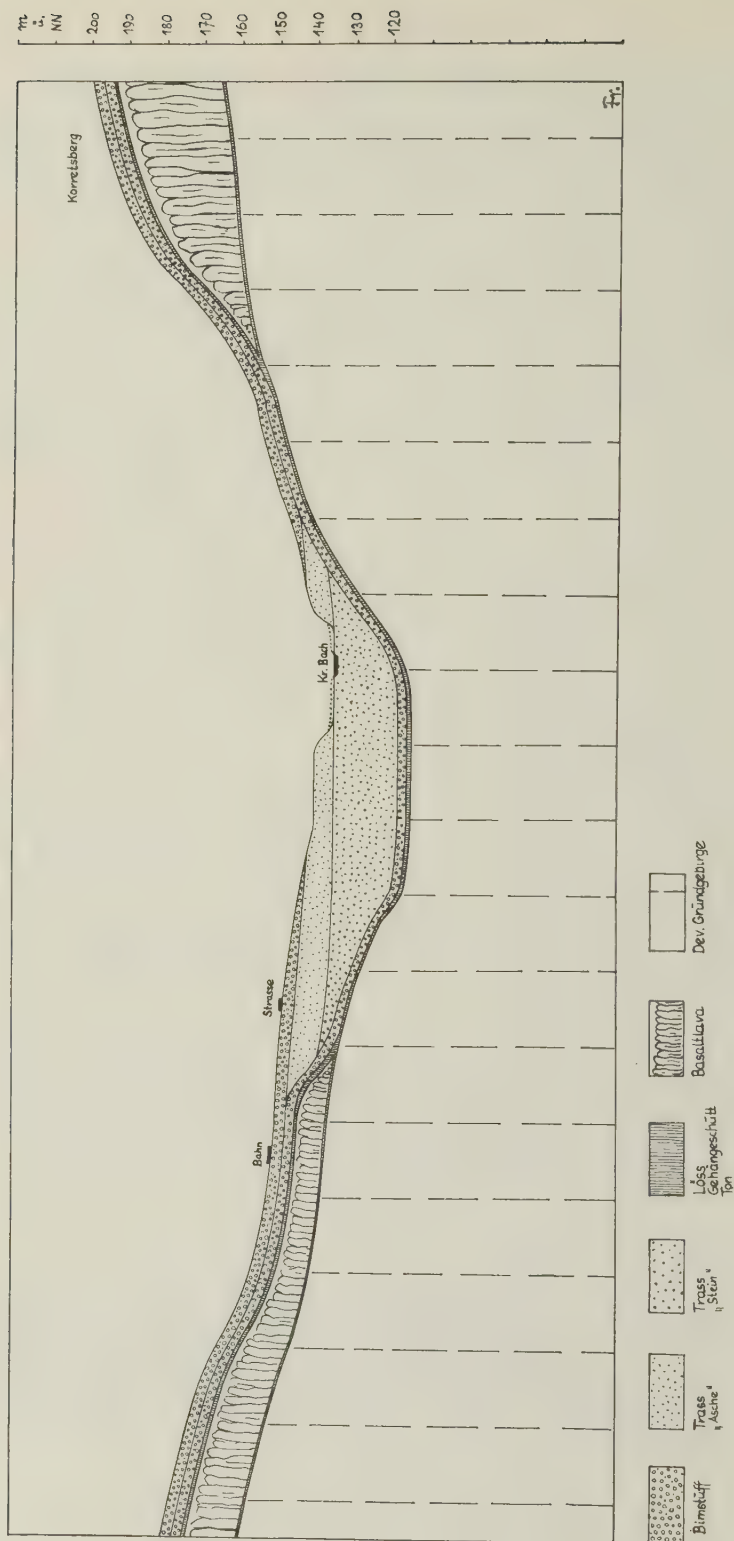


Abb. 11. Traßprofil bei Kruft.

### 5. Tephritlava bei Niedermendig, Tagebau F. X. Michels

Der im Durchschnitt 20 m mächtige, aus Leuzit-Nephelin-Tephrit bestehende obere Lavastrom von Niedermendig ist an der Oberfläche unregelmäßig schlackig, nach unten zunächst kleinsäulig, dann in grobe Pfeiler gegliedert und an der Basis ungegliedert massig. Die Porosität nimmt nach oben bis ungefähr 30 Raum-% zu. Das dunkelgraue Gestein enthält als Einschlüsse Hauynkörner, angelösten Quarz mit umgebenden Reaktionssäumen aus grünem Augit und vereinzelt Neubildungen von Tridymit und Cristobalit, Zirkonkristalle (Lösungsrückstände von foyaitschen und alkalisyenitischen Subvulkaniten), kristalline Schiefer, kontaktmetasomatische Gneise und Sanidinite aus der subvulkanischen Tiefe. Die Lava wird vom Würmlöß III (mit Alleröd-Bodenbildung), Meerboden-Bims (mit unterer Bombenlage), Niedermendiger Bims (mit oberer Bombenlage) und grauem Laacher-See-Bims überlagert. Unter der Tephritlava wurde bei Brunnenbauten ein zweiter Lavastrom angetroffen, der aber nicht aufgeschlossen ist.

### 6. Phonolithtuff an den Rodderhöfen bei Ettringen

Der bis 35 m mächtige Phonolithtuff besitzt nur schwache Andeutungen von Schichtung. Wie der Traß-Stein ist er verfestigt und weist ähnliche Alkaliverluste und hydraulische Eigenschaften auf. Er unterscheidet sich von ihm durch den Gehalt an Leuzit, Analcim-Pseudomorphosen nach Leuzit, Nephelin, Nosean und die große Menge verschieden gefärbter Auswürflinge, die dem Gestein ein lebhaftes Aussehen verleihen. Unter diesen befinden sich Phonolithe, Basalte und die in der einführenden Übersicht angegebenen Foyaite, Tinguaita, Augitite und Karbonatite.

### 7. Nosean-Phonolith des Schellkopf bei Brenk

Die im nordwestlichen Teil des Laacher Vulkangebietes auftretenden Phonolithe bilden Kuppen, die in Devon aufsitzen. Das Gestein der verschiedenen Vorkommen unterscheidet sich in der Zusammensetzung nur wenig. In der Grundmasse treten Sanidin, Leuzit, Nephelin, Ägirin, Biotit, Titanit und Magnetit, als Einsprenglinge Sanidin und Nosean auf. Auf Klüften befindet sich Kalzit, Phillipsit und Radiophyllit.

### b) Maare der Westeifel

Im Vulkangebiet der Westeifel treten, abgesehen von einem unbedeutenden Vorkommen von Phonolithtuff bei Rockeskyll, nur basische Alkali-Gesteine auf wie Basanit, Leuzitit, Nephelinit und Melilith-Nephelinit. Die Tätigkeit begann, wie im Laacher Vulkangebiet, im Altquartär und dauerte bis zum Spätglazial fort. Der Vulkanismus klang mit der Bildung der Maare aus. Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen (FRECHEN, J. u. STRAKA, H.: Die Naturwissenschaften, **37**, 1950, 184—185; STRAKA, H.: Decheniana, **112**, 1960, 219—241) fällt ihre Entstehung in die Zeit vom Alleröd bis zur Wende Jüngere Tundrenzeit/Vorwärmezeit. Sie treten selbstständig als Einzelmaare und Maargruppen sowie in genetischer Verbindung mit Schichtvulkanen auf. Die selbständigen Maarvulkane bildeten trichterartige Ausräumungsformen, die an Schichtvulkane gebundenen Maare sind wannenförmig und durch Einbruch entstanden.

### 1. Dreiser Weiher bei Dockweiler-Dreis

Der 1360 m lange und 1180 m breite wannenförmige Dreiser Weiher ist von den Schlackenkegeln Kalenberg, Döhm, Hangelsberg, Radersberg und Reinertsberg umgeben. Nach der Überlagerung der Tuffe ist er jünger als diese und die letzte Bildung in einer Vulkangruppe. Von dem Maarbecken strahlen, wie an den Schichtmächtigkeiten und der Anordnung der Korngrößen festgestellt werden kann, drei Tuffstrefen aus (Abb. 12). Bohrungen im Innern des Maares ergaben, daß unter regellosen, 3—5 m mächtigen eingeschwemmten Tuffen zusammenhängendes Devon ansteht. Auf dem Isanomalenplan des Dreiser Weiher (CIPA, W.: Erdmagnetische Vermessung einiger Lavaströme und Tuffschlote in der Vordereifel, Diss. Aachen, 1955) zeichnen sich randliche Stellen positiver Anomalien ab, die an den Wurzeln der Strefenflächen



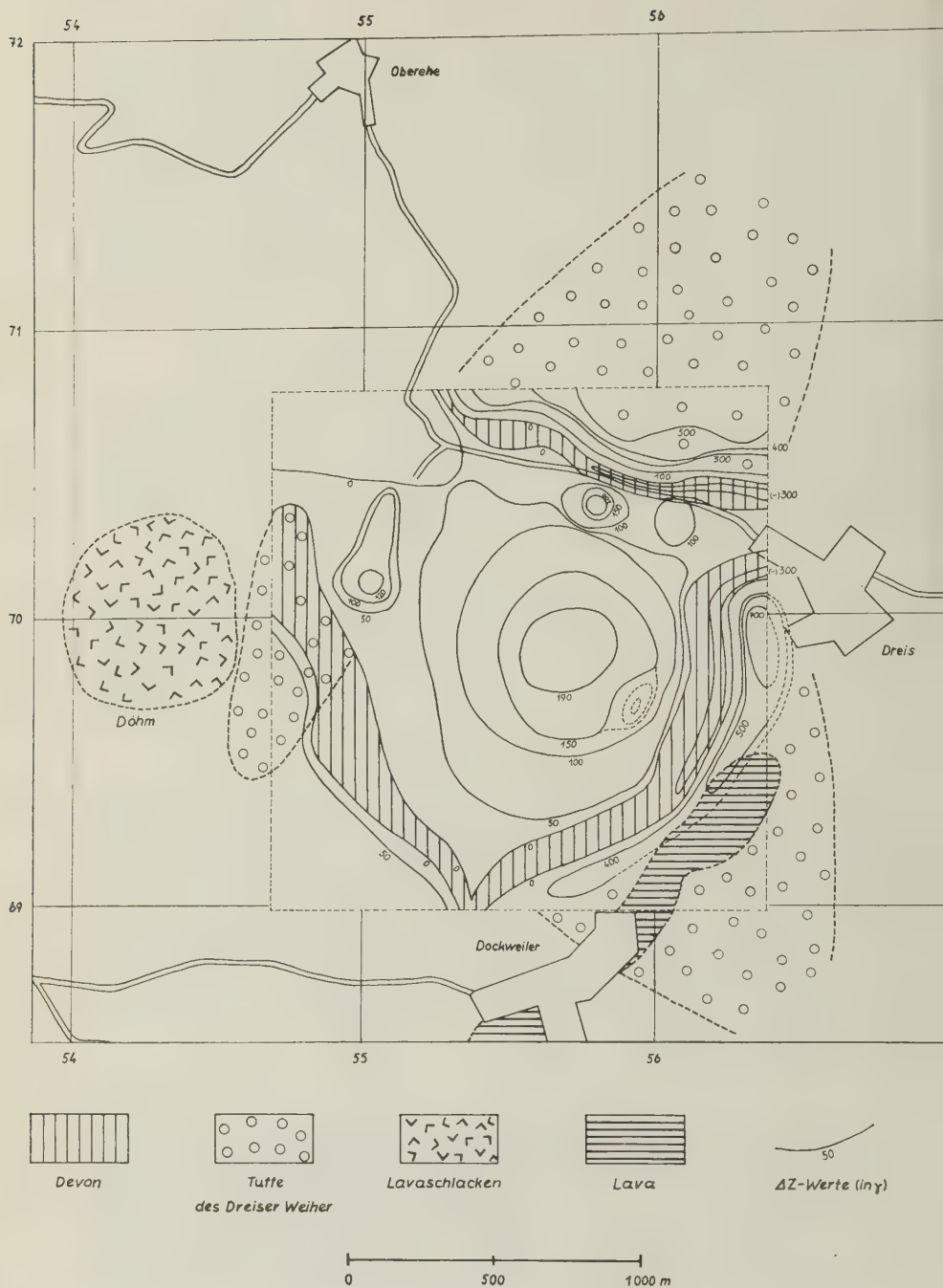


Abb. 12. Geologisch-erdmagnetische Karte des Dreiser Weiher. (Isanomalienkarte nach W. CIRA)

liegen. Sie können als Ausbruchsstellen der Tuffe gedeutet werden. Die in den Maartuffen enthaltenen ultrabasischen Auswürflinge bilden eine durch kontinuierliche Übergänge verbundene Reihe von Dunit, Saxonit, Lherzolith, Wehrlit, Augitit, Hornblendit und Glimmerit.

## 2. Maargruppe bei Daun

Die Dauner Maargruppe besteht aus dem Schalkenmehrener Doppelmaar, das im älteren östlichen Teil verlandet ist, dem Gemündener Maar und Weinfelder Maar oder Totenmaar (Abb. 13). Ihre Dimensionen betragen, auf den wassererfüllten Teil bezogen, in m:

	Länge	Breite	Tiefe
westl. Schalkenmehrener Maar:	575	500	21
Gemündener Maar:	325	300	38
Weinfelder Maar:	525	375	51

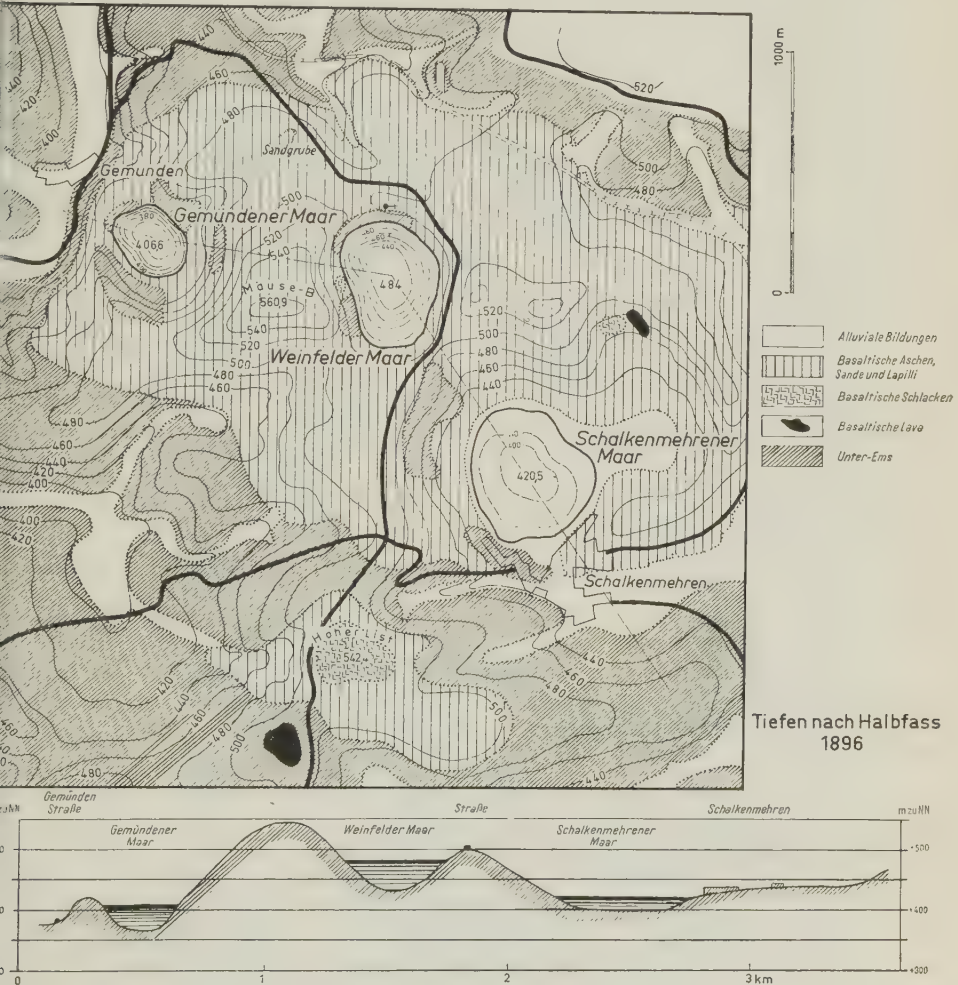
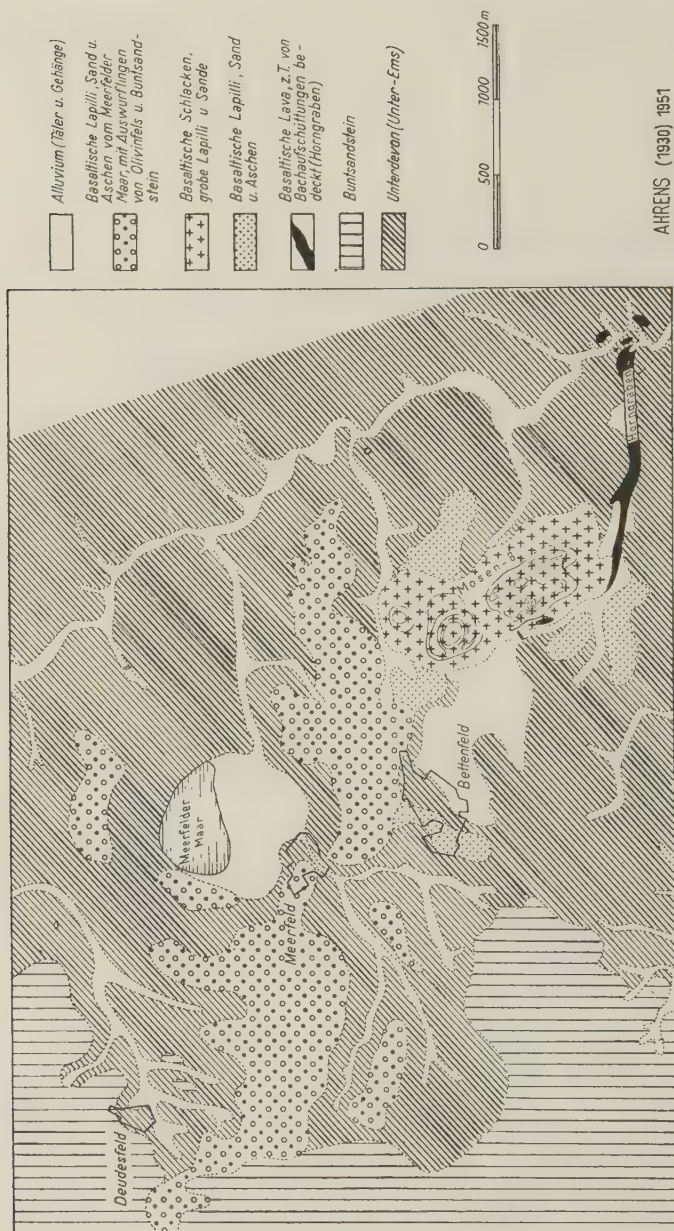


Abb. 13. Geologische Karte der Dauner Maare (nach SCHULTE 1891).

Nach pollenanalytischen Untersuchungen und  $C^{14}$ -Bestimmungen ist das westliche Schalkenmehrener Maar ungefähr 11 000 Jahre und das Weinfelder Maar ungefähr 10 500 Jahre alt. Die Maare sind einzeln nacheinander in der Reihenfolge älteres und jüngeres Schalkenmehrener Maar, Gemündener Maar und Weinfelder Maar



AHRENS (1930) 1951

Abb. 14. Geologische Karte Mosenberg-Weinfelder Maar.

entstanden. Die Maartuffe enthalten neben vorherrschendem Fremdgestein basaltische Lapilli, Glassplitter, meist idiomorphe Einzelkristalle von Olivin, Augit, Hornblende, Biotit sowie Auswürflinge, die aus diesen Mineralen zusammengesetzt sind.

### 3. Mosenberg und Meerfelder Maar bei Manderscheid

Der Mosenberg und das Meerfelder Maar bilden eine SO—NW orientierte Vulkanreihe (Abb. 14). An den beiden südlichen Hauptkratern des Mosenberg sind die Formen am stärksten verwischt, so daß sie als dessen älteste Teile angesehen werden können. Der Schlackenwall des nach NW folgenden Windsborn wurde beim Ausbruch des nördlichsten, Hinkelsmaar genannten Kraters angeschnitten. Der Tuff des Meerfelder Maares überlagert die Wurfslacken des Hinkelsmaares. Die Ausbrüche verlagerten sich demnach von SO nach NW und fanden im Meerfelder Maar ihren Abschluß. In derselben Richtung nahm der silikatmagmatische Anteil an der Förderung ab und der Gasanteil zu. Dies ergibt sich am Mosenberg aus der Größe der Krater und der Ausbildung der Förderprodukte, am Meerfelder Maar aus der Zusammensetzung der Tuffe, die zum größten Teil aus devonischen Schieferfragmenten bestehen. Aus den angegebenen Zusammenhängen wird die enge genetische Verbindung des Meerfelder Maares mit dem Mosenberg deutlich. Mit einer Länge von 1480 m, einer Breite von 1200 m und einer Tiefe von 113—212 m unter der Devonoberfläche ist es das größte Maar der Westeifel. Seine geringmächtige Tuffdecke steht in starkem Gegensatz zu der eindrucksvollen Hohlform. Man wird annehmen müssen, daß das Maar überwiegend durch Einbruch entstanden ist. Nach den pollenanalytischen Untersuchungen von H. STRAKA ist der Mosenberg älter als 17 000 Jahre. Das Meerfelder Maar entstand vor rund 11 000 Jahren in der Mitte des Alleröd.

---





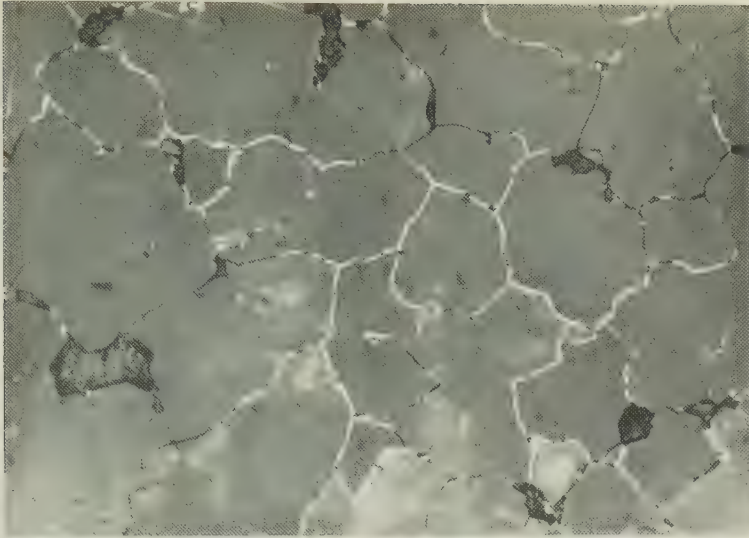


Abb. 2. Intergranularnetz von metallischem Chrom.  $V = 360 : 1$

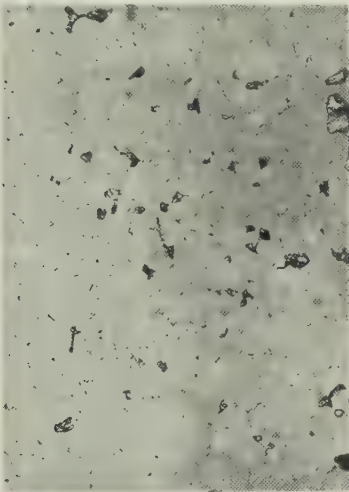


Abb. 3. Mittelpartie, oxydisch.  
 $V = 120 : 1$

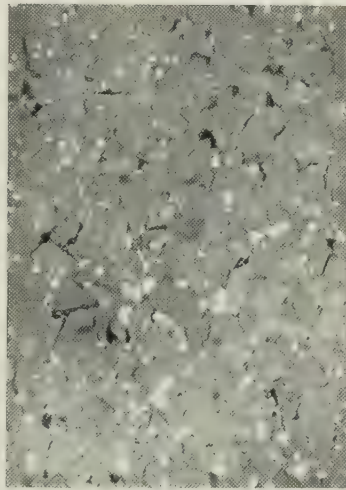


Abb. 4. Am Rand. Ausscheidungen von  
metallischem Chrom.  $V = 120 : 1$

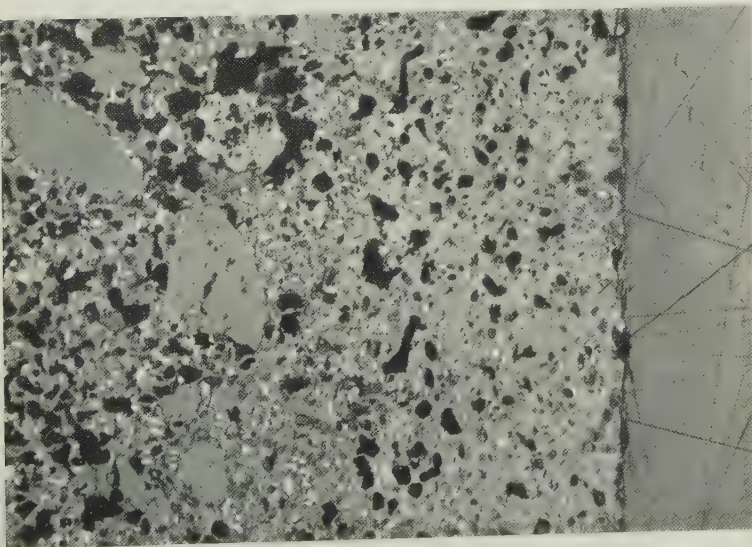


Abb. 5. Gefüge eines reaktionsgesinterten Formkörpers.  $V = 45 : 1$





Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer verdampfungsgeätzten (001)-Spaltfläche eines NaF-Einkristalls. Vergr. 38 000 : 1.





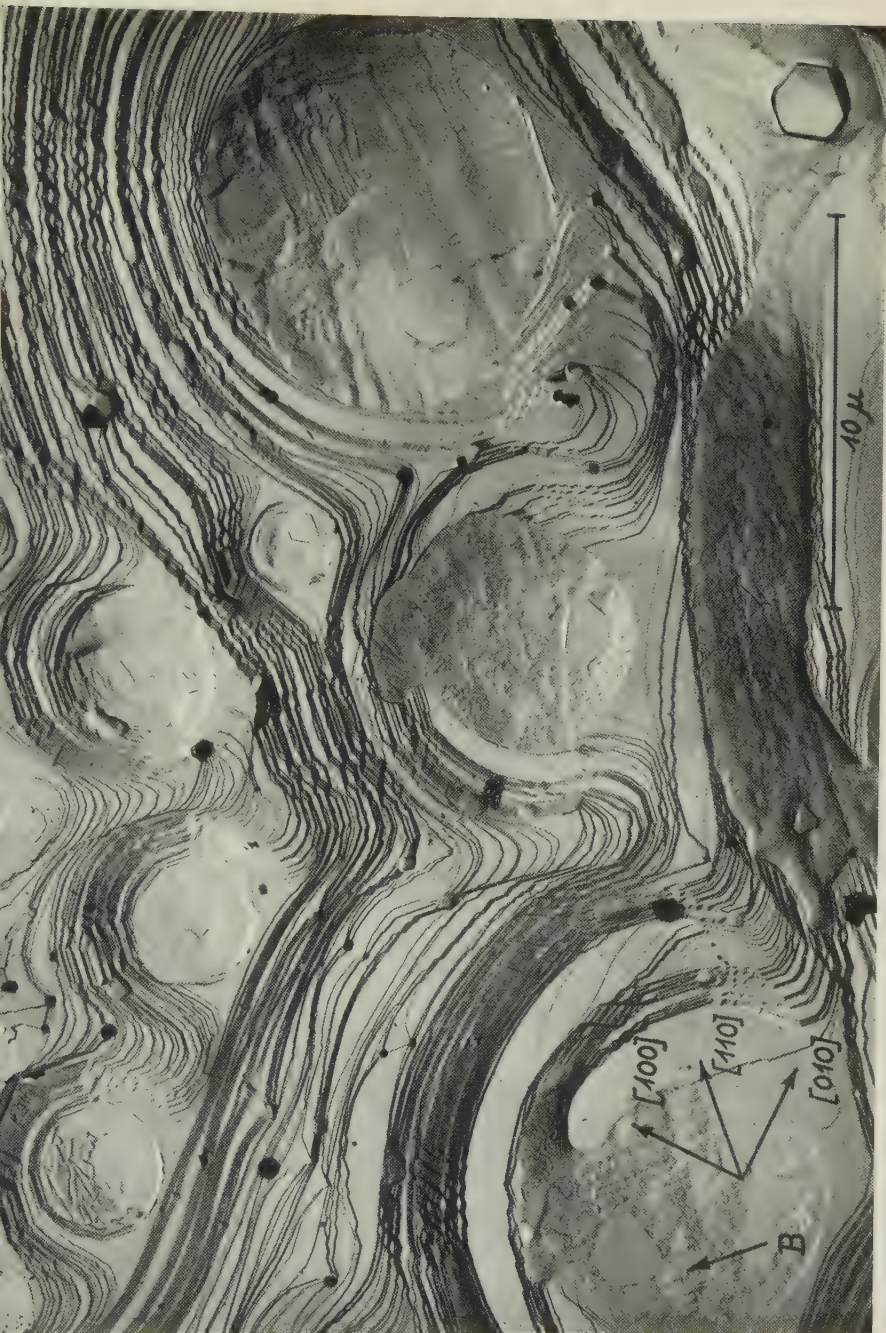


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer verdampfungsgeätzten (001)-Spaltfläche eines partiell-isomorphen Mischkristalls NaF—Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Vergr. 5200 : 1.

A. MAAS und K. RECKER: Elektronenmikroskopische Untersuchungen usw.





Abb. 3. Sperrylith von Tweetfontain. Zylinderreflektogramm, (111) polar:  
Zyl.-Refl., axial.

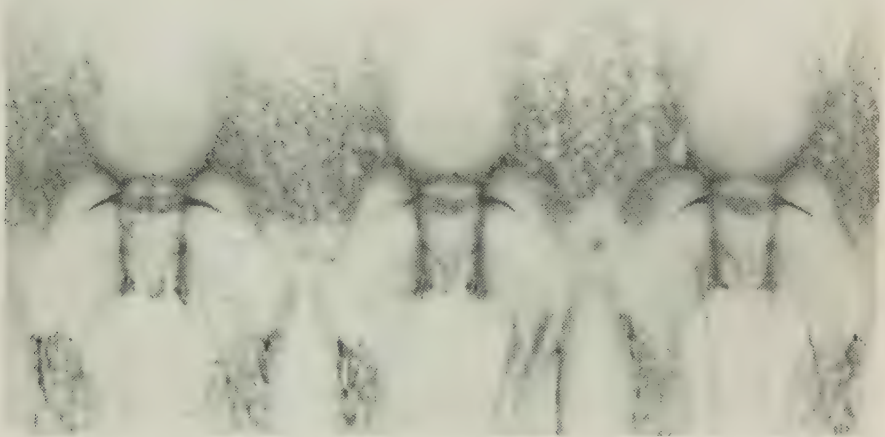


Abb. 4. Geätzte Kugel aus synthetischem Spinell. Zylinderreflektogramm, (111) polar:  
Zyl.-Refl., axial.

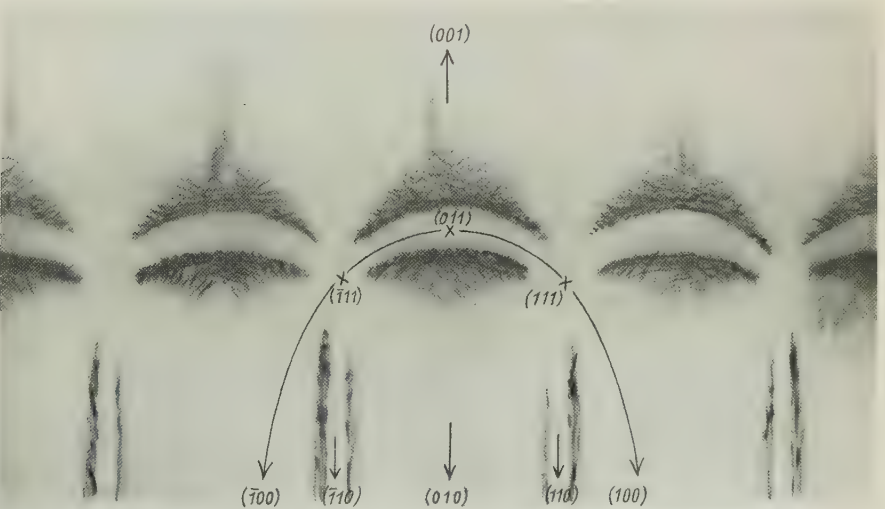


Abb. 5. Natürlicher Ätzkörper eines Diamant-Oктаeders. Zylinderreflektogramm,  
(001) polar: Zyl.-Refl., axial.





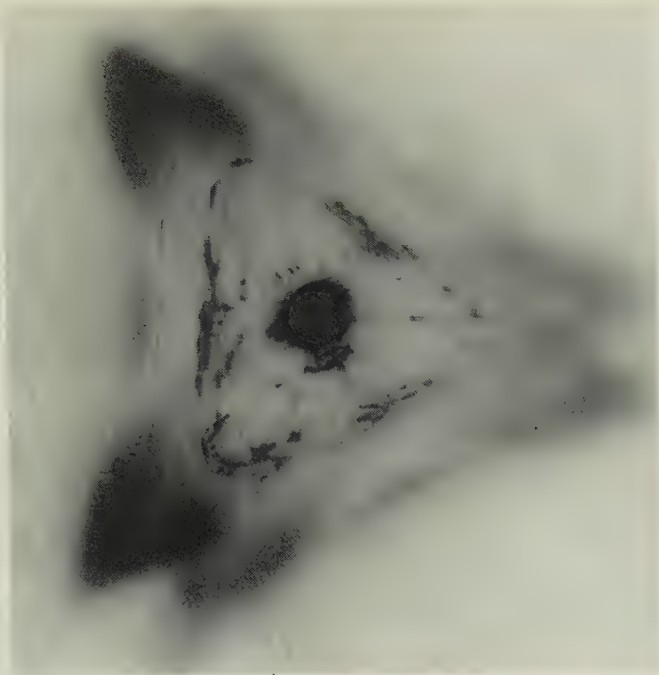


Abb. 6a

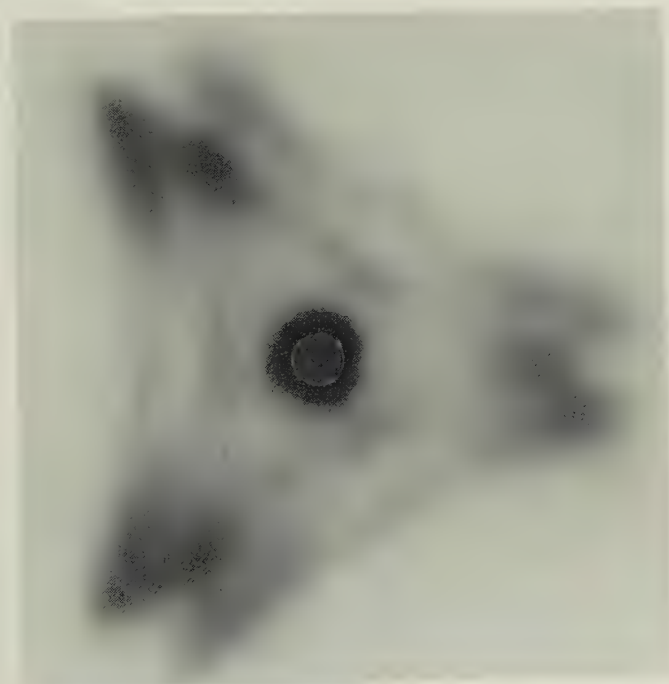


Abb. 6b

Abb. 6. Magnetit-Einkristallkugel. Ebenes Reflektogramm. (111) polar.  
a) individuelle Einzelstelle, b) Kombinationsaufnahme aller (111)-Reflexe  
eines Kristalls.



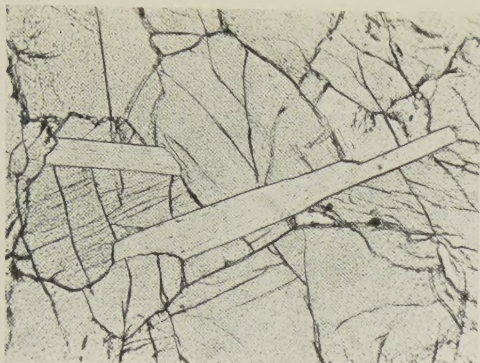


Abb. 1. Chrom-Chlorit in einem Dunit von Sunnmøre. Beide quergeschnittenen Schuppen von 0,3 bzw. 1 mm Länge sind gegenüber Olivin auch an den Enden scharf begrenzt. Probe 1141, Schliff 1141a.

Abb. 2. Lagenregelung der etwa 1 mm großen Chrom-Chloritschuppen in einem verschieferten Dunit Westnorwegens; Querbruchtextur im Olivinkorngefüge, Probe 1130, Schliff 1130a.

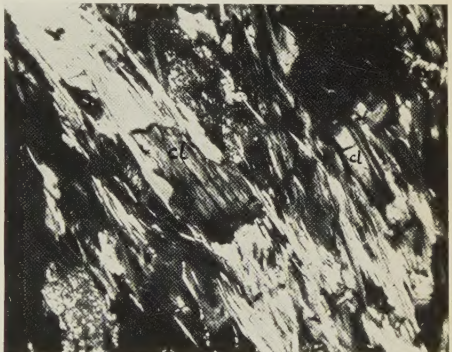


Abb. 3. Chloritschuppen zwischen den Maschen eines völlig serpentinisierten Ultrabasis von Steinbühl bei Dörenberg/Münchberger Gneismasse. Magnetitvererzung der gestaltlich unveränderten, scharf abgrenzbaren Chlorite. Schliff 915.

Abb. 4. Verdrängung von Chlorit (cl) durch parallel orientierten Antigorit im Serpentinit der kleinen Rehmühle/Münchberger Gneismasse. Schliff 780, Bildlänge 0,7 mm (aus F. Rost 1956).

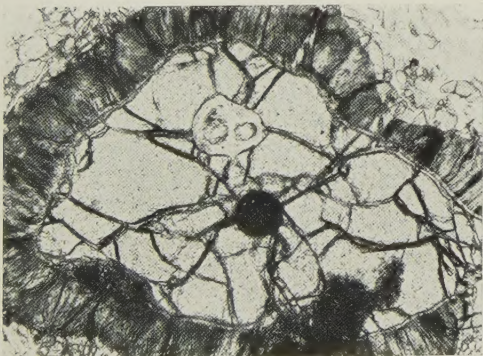


Abb. 7. Granatserpentinit vom Rubinberg/Sächsische Granulitgebirge. Randlich kelyphitisierter Pyrop mit Einschluß eines Olivinkorns, das zu 2 Maschen serpentinisiert wird; in ihrem Kern sind die beiden Olivinteilkörner reliktsch erhalten. Schliff 1038; Bildlänge 2 mm.





## E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG

(NÄGELE u. OBERMILLER) STUTTGART-W, JOHANNESSTR. 3/1

Neuerscheinung · 2., neubearbeitete und stark erweiterte Auflage

# Geologie von Mitteleuropa

VON

Dr. Paul Dorn †

o. Professor der Geologie an der Techn. Hochschule Braunschweig

1960, XVI, 488 Seiten, 126 Abbildungen im Text und auf 10 Beilagen, 20 Tafeln sowie 11 Tabellenbeilagen und 1025 Literaturangaben · Format: 16 × 24 cm. In Leinen gebunden DM 64.—.

Noch ehe Professor DORN seinem fertig vorliegenden Manuskript die letzte Form geben konnte, mußte er aus dem Leben scheiden. In dankenswerter Weise hat es Herr Professor Dr. R. BRINKMANN, Bonn, unter Mitarbeit von Dr. E. MICHAEL, Braunschweig, und Dr. V. JACOBSSHAGEN, Bonn, noch einmal durchgesehen, wobei so wenig wie möglich Korrekturen eingefügt wurden, um den persönlichen Stil des Werkes nicht anzutasten.

Mit der 2. Auflage der „Geologie von Mitteleuropa“ ist jetzt wieder ein Werk erhältlich, das die neuesten Ergebnisse der geologischen Untersuchungen Mitteleuropas berücksichtigt. In den ersten Nachkriegsjahren wurden die während des Dritten Reiches durchgeführten Reichsbohrungen und geophysikalischen Untersuchungen der Wissenschaft zugänglich gemacht, die Ölgesellschaften öffneten ihre Bohrarchive und ermöglichten ihren Geologen deren wissenschaftliche Auswertung. Gerade während der allerletzten Jahre sind dazuhin eine Unmenge von wichtigen Arbeiten erschienen, die für das Verständnis des geologischen Baues Mitteleuropas wesentlich sind; insbesondere sind durch die rege Erdölexploration eine große Zahl von neuen Erkenntnissen bekannt geworden.

Für den an Mitteleuropa speziell interessierten Wissenschaftler, Geologen, Paläontologen, Petrographen und Mineralogen ist dieses Buch eine hervorragende Zusammenfassung, die bei der ungeheuer angewachsenen Stofffülle heute besonders wichtig erscheint. Das Buch wird für die angewandte Geologie, die Berg- und Hüttenfachleute sowie die Industrie der Steine und Erden ein wichtiger Ratgeber sein.

Ein ausführlicher Prospekt mit Inhaltsübersicht steht gerne zur Verfügung.

2. stark erweiterte Auflage

# Edelsteine und Perlen

Von **Professor Dr. K. Schloßmacher**

Leiter d. Instituts f. Edelsteinforschung in Idar-Oberstein,  
Außeninstitut der Universität Mainz

Ord.emerit. Professor an der Universität Mainz

1959 — Umfang: XII, 340 Seiten — Format: 24,5 × 16 cm.  
Mit 115 Abbildungen und mehreren Tabellen im Text, 18 Figuren  
auf 3 Kunstdrucktafeln sowie zwei achtfarbigem Tafeln mit 33 Steinen. — In grünem Ganzleinen gebunden mit Goldprägung DM 30.—

Die ausgezeichnete Aufnahme der ersten Auflage hat das stark gewachsene Interesse für die Edelsteinkunde deutlich gemacht. Dieser Entwicklung folgend hat der Verfasser die vorliegende zweite Auflage besonders nach der wissenschaftlichen, aber auch nach der wirtschaftlichen Seite hin stark erweitert und ergänzt. — In seiner allgemeinverständlichen Darstellungsweise ist dieses Werk als „Buch der Mitte“ anzusehen, sowohl gedacht für die Praxis wie auch für die Wissenschaft. Es wendet sich an alle, die Freude und Interesse an edlen Steinen und Perlen haben.



**E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG**  
(NÄGELE u. OBERMILLER) STUTTGART-W, JOHANNESSTR. 3/1

Neuerscheinung 1961

## **Gesteins- und Lagerstättenbildung im Wandel der wissenschaftlichen Anschauung**

**von Dr.-Ing. Walther Fischer**

*Erscheint in 8 Lieferungen. Monatlich wird 1 Lieferung ausgegeben.*

*Preis je Lieferung DM 10.60, bei Subskription des ganzen Werkes bis 1. 7. 1961 DM 9.60.*

*Gesamtwerk in Leinen geb. DM 84.—. Leinen-Einbanddecke DM 3.20.*

*Insgesamt VIII, 592 Seiten, 12 Tafeln, 12 Abb., 36 Tab. im Text und auf 4 Beilagen.*

*Format: 16 × 24 cm.*

Seit AGRICOLA war es das Bestreben der Mineralogie, die Entstehung der Erdkruste zu deuten. Ausgehend und aufbauend auf den Erfahrungen des Bergmanns konnte in vier Jahrhunderten nicht nur unsere allgemeine Erkenntnis gewaltig gefördert, sondern der Menschheit auch die Nutzung der mineralischen Bodenschätze erheblich erleichtert werden. Die Deutung der Gesteins- und Lagerstättenbildung fordert das Zusammenwirken aller Einzeldisziplinen, nicht zuletzt der Geologie und Geophysik.

Um die Geschichte einer Wissenschaft zu schreiben und noch den Stand der heutigen Forschung darzustellen, bedarf es neben umfassenden historischen Kenntnissen noch eines grundlegenden Wissens der heutigen Probleme. Der Versuch, das früher Angenommene und unsere heutigen Erkenntnisse darzulegen, ist dem Verfasser, ehem. Direktor des Staatl. Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden, geglückt. Es ist spannend zu lesen, wie Ansicht auf Ansicht prallte und wie sich nach vielen Jahren eine einheitliche Lehrmeinung bildete. Kaum meinte man, ein Problem gelöst zu haben, so wurde oft durch neue Funde und Ergebnisse diese Auffassung schon wieder umgestoßen oder eine ältere wieder zur Geltung gebracht. Nicht selten sind die neuesten, durch modernste Untersuchungen gestützten Auffassungen vergessene, frühere Deutungen. So wird dieses Buch für den Wissenschaftler eine einmalige Zusammenfassung der Entwicklung der Petrographie und Lagerstättenkunde darstellen. Der junge Fachkollege wird aber nicht nur den historischen Teil, sondern gleichfalls die fachgerechte Zusammenstellung unseres heutigen Wissensstandes schätzen, wie er es in einem anderen deutschsprachigen Werk nicht finden wird. Alle geologisch-lagerstättenkundlich Interessierten — Lehrende und Lernende — werden dieses Buch sicher mit großem Interesse lesen.

*Ein ausführlicher Prospekt steht gerne zur Verfügung.*

## **KOLLOLITH**

### **Kitt- und Einschlußmittel**

für mikroskopische Präparate, Ia. Qualität,  
Brechungsexponent = 1,535 (Na-Licht, 18°C)

Lieferbar durch

**WILHELM KÜCKING, HANNOVER, FLIEDERSTR. 3A**

Druck: Ernst Klett, Stuttgart W